

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 29 Mars 1928

PAR

HENRI VIOLLE

Pharmacien

Docteur en Médecine — Docteur Ès-Sciences Naturelles

Applications du Pouvoir Toxique de l'Acide Cyanhydrique

JURY } MM. RADAIS, *Président.*
GUERBET, *Professeur.*
LAUNOY, *Agrégé.*

MARSEILLE

IMPRIMERIE DE LA SOCIÉTÉ DU "PETIT MARSEILLAIS"
(Samat et C^{ie})

1928

ERRATA

Page 8, 8^e ligne, lire : c) Par déshydratation de la formoxine $\text{CH}^3 = \text{NOH}$
au lieu de : ébullition de la formoxine avec de l'eau.

Page 11, 13^e ligne, lire : la méthylamine NH^2CH^3
au lieu de : la triméthylamine.

Page 12, 10^e ligne, une solution de coloration rouge
au lieu de : un précipité rouge.

Page 13, 23^e ligne, lire HCN^3 (Bedel)
au lieu de : HCN^3 .

Page 64, 26^e ligne, lire . cyanoformiate de méthyle
au lieu de : formo-cyanure de méthyle.

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 29 Mars 1928

PAR

HENRI VIOLE

Pharmacien

Docteur en Médecine / Docteur Ès-Sciences Naturelles

Applications du Pouvoir Toxique de l'Acide Cyanhydrique

JURY { MM. RADAIS, *Président.*
GUERBET, *Professeur.*
LAUNOY, *Agrégé.*

MARSEILLE

IMPRIMERIE DE LA SOCIÉTÉ DU "PETIT MARSEILLAIS"
(Samat et C^{ie})

1928

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. *, § I.
PERROT, *Assesseur*, O. *, § I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, *, § I.

PROFESSEURS

MM. H. GAUTIER, O. *, § I.....	Chimie minérale.
RADAIS, O. *, § I.....	Cryptogamie et Microbiologie.
BEHAL, Membre de l'Institut, C. *, § I....	Chimie organique.
PERROT, O. *, § I.....	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIERE, *, § I.....	Zoologie.
GRIMBERT, *, § I.....	Chimie biologique.
LEBEAU, O. *, § I.....	Pharmacie chimique.
DELEPINE, O. *, § I.....	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, *, § I.....	Toxicologie.
BOUGAULT, *, § I.....	Chimie analytique.
GORIS, *, § I.....	Pharmacie galénique.
GUERIN, *, § I.....	Botanique générale.
H. TASSILLY, *, § I.....	Physique.

Doyens honoraires: MM. GUIGNARD, C. *, § I et H. GAUTIER, O. *, § I.

Professeurs honoraires: MM. MOUREU, G. O. *, § I. et A. VILLIERS, *, § I.

CHARGÉS DE COURS

MM. DAMIENS, *, § I.....	Minéralogie.
MARC HONNORAT, *, § I	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, *, § I.....	Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, *, § I.	MM. LAUNOY, *, § I.	MM. PICON, § I.
DAMIENS, *, § I.	HERISSEY, *, § I	FABRE, § A.
LUTZ, *, § I.	DELABY.	MASCRE, § I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, *, § I	Chimie générale.
COUSIN, *, § I.....	Chimie analytique.
SOUEGES, § I.....	Micrographie.
LEROUX, § I.....	Physique.
DEVAL, § I.....	Microbiologie.
HERISSEY, *, § I.....	Agrégés chargés des travaux généraux de 4 ^e année
DELABY.....	
PICON, § I.....	

Bibliothécaire en Chef: M. BEAULIEUX, § I.

A LA MÉMOIRE

DE

MONSIEUR LE PROFESSEUR GUIGNARD

Doyen Honoraire de la Faculté de Pharmacie

Membre de l'Institut

A MONSIEUR LE PROFESSEUR RADAIS

Doyen de la Faculté de Pharmacie

HOMMAGE RESPECTUEUX

INTRODUCTION

Les gaz toxiques jouent actuellement un rôle de plus en plus important dans la destruction des êtres vivants. Beaucoup de facteurs favorisent en effet leur emploi ; leur liquéfaction possible qui permet de les avoir en quantité massive sous un faible volume, leur diffusion parfois intense dans le milieu extérieur, leur perception quelquefois infiniment faible qui permet de surprendre l'adversaire, leur degré de toxicité souvent formidable, leur prix de revient enfin qui peut être modique.

L'acide cyanhydrique jouit de ces qualités. C'est un puissant destructeur de la vie. Cependant dans la guerre inter-humaine, il n'eut qu'un rôle effacé ; il y fallait non pas des qualités intrinsèques plus meurtrières mais des propriétés physiques différentes, particulièrement une densité plus grande permettant au gaz de se maintenir sur place le temps suffisant pour accomplir son œuvre destructrice. Or, l'acide cyanhydrique diffuse trop rapidement. Mais cet inconvénient de l'emploi du gaz à l'air libre, devient une qualité lors de son utilisation dans une atmosphère limitée, confinée, en un mot, dans un local clos.

Il devait donc trouver son application par l'homme, après la guerre, dans une autre lutte, contre les animaux, particulièrement rongeurs et insectes qui peuvent lui transmettre des maladies, détruire ses récoltes, ravager ses vergers, détériorer la maison qu'il habite, ses meubles, ses tapisseries, ses objets d'art.

Et son utilisation était donc plus logique que l'acide cyanhydrique ne laisse aucune trace sur les objets qu'il touche : métaux, vêtements cyanhydrisés ne subissent en effet aucune altération.

C'est ce pouvoir abiotique de l'acide cyanhydrique qui fera l'objet de cette thèse.

Nous avons été amené à étudier cette question parce que nous avons été chargé par le Conseil Supérieur d'Hygiène publique de France de l'étude de l'emploi de l'acide cyanhydrique à bord des navires comme agent destructif des rongeurs et des insectes.

Cette étude est captivante et, entraîné par elle, nous avons essayé de résoudre un de ses côtés les plus importants, la recherche des antidotes de ce corps hautement toxique. La dernière partie de cet ouvrage traite de cette question.

Afin de ne pas surcharger ce travail, nous n'avons délibérément qu'effleuré ce qui avait trait à l'application de l'acide cyanhydrique dans l'agriculture ; il y a là matière à un ouvrage d'ensemble du plus haut intérêt tant théorique que pratique.

Ce travail s'est inspiré des recherches scientifiques faites en France par M. Guignard et par M. Kohn-Abrest sur l'acide cyanhydrique ; des travaux de M. Lutrario en Italie ; de M. Murillo, en Espagne ; du service quarantenaire de New-York, de la « Degesch », en Allemagne, etc., qui mirent au point la question de la dératisation et de la désinfection par le gaz cyanhydrique.

Les bulletins publiés par l'Office International d'Hygiène, dirigé par M. le professeur Pottevin, nous furent une source abondante et précieuse de documents.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

Etude de l'Acide Cyanhydrique

HISTORIQUE

L'acide cyanhydrique a pour formule HCN .

Il a été découvert par Sheele en 1782. Le savant suédois retirait ce corps du bleu de Prusse.

En 1811, Gay-Lussac obtint l'acide cyanhydrique à l'état anhydre au cours de ses recherches célèbres sur le cyanogène.

Berthelot en fit la synthèse en faisant jaillir l'arc électrique dans un vase clos renfermant un mélange d'azote et d'acétylène.

L'acide cyanhydrique est souvent désigné, d'après sa constitution, sous le nom de nitrile formique ou d'acide hydrocyanique ou encore, en raison de son origine, d'acide prussique.

En Anglais, l'acide cyanhydrique est dénommé hydrocyanic acid.

En Allemand : Blausæure.

En Espagnol : Acido hydrocyanico.

En Italien : Acido cianidrico.

PREPARATION

Dans les laboratoires. — 1° L'acide cyanhydrique se prépare en décomposant le cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique.

2° Les solutions aqueuses d'acide cyanhydrique peuvent se préparer en précipitant une solution très concentrée de cyanure de potassium par l'acide tartrique. On filtre pour séparer le bitartrate de po-

tasse formé ; une petite quantité de ce sel reste cependant en solution (méthode de Clarke).

3° Citons quelques autres procédés intéressants d'obtention de l'acide cyanhydrique :

a) Déshydratation de la formiamide HCONH^2 par P^2O^5 ;

b) Action de l'ammoniac sur le chloroforme (sous pression et à haute température) ;

c) Ebullition de la formoxine $\text{CH}^2=\text{NOH}$ avec de l'eau.

4° Synthétiquement, par action de la décharge électrique obscure sur un mélange de cyanogène et d'hydrogène.

5° Synthétiquement, par action de l'étincelle électrique sur un mélange d'acétylène et d'azote (Berthelot).

Dans les pharmacies. — Les solutions officinales sont, d'après le Codex, à 2 % en poids selon la Convention internationale de Bruxelles ; le Codex n'indique point d'ailleurs le mode de préparation. Ce serait superflu car bien peu de pharmaciens actuellement préparent de telles solutions, qui, par elles-mêmes, sont bien peu usitées en thérapeutique.

Dans l'industrie. — L'acide cyanhydrique n'a jusqu'à présent aucune application immédiate importante dans l'industrie ; ce sont les cyanures qui sont utilisés.

L'acide cyanhydrique peut être préparé :

1° En traitant les cyanures par les acides :



2° En décomposant les ferrocyanures alcalins :



et en traitant les cyanures obtenus par les acides (V. plus haut).

3° Actuellement, un système fort intéressant est utilisé ; on emploie la méthode au four électrique de Smith et Hutton : le courant est amené par deux électrodes en charbon de cornue pénétrant dans une masse de carbone pulvérisé chauffée par l'effet Joule (vers 2.500°), et traversée par de l'azote et de l'hydrogène ; à la sortie, les gaz chargés d'acide cyanhydrique sont dissous dans l'eau et convertis en cyanures par neutralisation de cette solution par des alcalis. On peut également opérer non plus sur de l'azote et de l'hydrogène pur mais sur un mélange plus complexe, constituant du gaz à l'eau (azote, hydrogène, oxyde de carbone). On peut également utiliser un mélange de méthane, d'hydrogène et d'azote : $\text{CH}^4 + \text{H} + \text{N}$.

4° On peut récupérer, suivant le procédé Effront et Vincent, l'azote organique des betteraves rassemblées dans les vinasses en trai-

tant ces dernières après concentration et alcanisation par la chaleur, dans des cornues en terre réfractaire. Des gaz se dégagent en abondance : CH^4 , C^2H^2 , CO^2 , CO , N , H , NH^3 . Ils passent dans des réchauffeurs garnis de briques d'argile.

Deux réactions se produisent principalement :



On retient l'ammoniaque dans des laveurs à acide sulfurique. Les gaz sont dissous dans l'eau en traversant des colonnes garnies de poteries, sur lesquelles ruissellent de l'eau. On obtient ainsi une solution d'acide cyanhydrique qui, chauffée doucement à 45° laisse dégager le gaz ; il passe ensuite dans une solution alcaline pour être transformé en cyanure de sodium ou de potassium :



Les gaz non condensables : H , CO , CH^4 , etc., sont renvoyés dans les cornues où ils sont brûlés.

Dans la nature. — Il se forme de l'acide cyanhydrique dans de nombreux cas ; quelques-uns sont utilisés industriellement. Voici quelques exemples :

— La calcination ou la pyrogénéation des matières organiques azotées donne de l'acide cyanhydrique.

— Dans les produits de distillation de la houille, du bois, il se forme de l'acide cyanhydrique en quantité plus ou moins abondante.

— Il s'en produit en très faible proportion dans la combustion lente du gaz d'éclairage, dans les produits de combustion des explosifs nitrés.

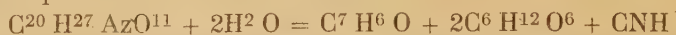
— Il s'en formerait également dans l'action des acides nitreux ou nitriques sur des produits d'origine végétale : ainsi la combustion du celluloïd pourrait être la cause de cas mortels d'intoxication (cas de Leipzig, en 1900), l'action de l'acide nitrique sur le tanin, etc. . .

— Certains auteurs prétendent que la fumée de tabac contient des traces sensibles d'acide cyanhydrique. Le fumeur fumant un cigare ordinaire (poids de 10 gr.) absorberait environ 0 gr. 0010 d'acide cyanhydrique.

Orfila a démontré que chez l'individu normal, il y a présence légère d'acide cyanhydrique, décelable dans la sueur et la salive et provenant de la décomposition des sulfocyanates du suc salivaire.

Une origine plus intéressante est celle de la production de glucosides cyanhydriques due à l'action lente des composés oxygénés de l'azote au cours de la formation de la cellule. Ce sont des corps complexes qui, sous l'influence de diastases, se décomposent en corps divers dont l'acide cyanhydrique.

Ainsi, l'amygdaline (glucoside), sous l'influence de l'émulsine (diastase), fournit de l'aldéhyde benzoïque, du glucose et de l'acide cyanhydrique :



Amygdaline + eau = aldéhyde benzoïque + glucose + acide cyanhydrique

Les amandes amères, noyaux de prunes, pêches et cerises, feuilles de laurier-cerises, tiges et feuilles de sureau noir, lin vert, racines de manioc, sorgho vulgaire, renferment dans l'intérieur de leurs cellules de ce glucoside ainsi que de l'émulsine; mais ces deux corps, quoique contigus dans la cellule, ne sont pas en contact immédiat; ils ne se mélangent que dans certaines conditions; ils ne réagissent l'un sur l'autre qu'en présence d'eau: alors apparaissent les produits de réactions cités plus haut.

Les graines, tiges et feuilles des haricots exotiques appartenant à l'espèce *Phaseolus lunatus* contiennent également des glucosides, mais les produits de dédoublement sont, en dehors du glucose et de l'acide cyanhydrique, de l'acétone et non de l'aldéhyde benzoïque.

Propriétés Physiques

L'acide cyanhydrique ayant pour formule HCN a pour poids moléculaire 27.

L'acide cyanhydrique gazeux est formé en volumes égaux de cyanogène et d'hydrogène unis sans condensation.

L'acide cyanhydrique liquide est incolore, très mobile.

Sa densité est 0.696 à 0°.

La densité de ses vapeurs est 0.96 à 0° et 760^{mm}.

Il est solidifiable et cristalisable à — 14°.

Sa température d'ébullition est + 26°1.

Ce chiffre est donc voisin de celui de la température ambiante.

Son pouvoir de diffusion est très grand, d'où le danger de le manier en nature. Cependant, on le trouve aujourd'hui dans le commerce, aux Etats-Unis, à l'état liquide, renfermé dans des bouteilles métalliques.

Son odeur rappelle celle des amandes amères. Elle est dite « prussique ». En réalité, les amandes amères dégagent deux parfums, l'un dû à l'acide cyanhydrique et l'autre à l'aldéhyde benzoïque; l'un et l'autre de ces corps purs dégagent une odeur analogue.

L'acide cyanhydrique est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Il forme avec l'air un mélange explosif lorsque la proportion d'acide cyanhydrique est de 18 % (en volume).

Il brûle au contact de l'air avec une flamme violacée en donnant de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique et de l'azote :



Propriétés Chimiques

I. *Propriétés générales.* — L'acide cyanhydrique est un acide très faible. Il rougit à peine le tournesol et est déplacé de ses sels par l'acide carbonique. Il ne peut donc décomposer les carbonates. Mais il reste cependant comparable aux hydracides.

A cet acide correspondent des sels (cyanures) isomorphes des chlorures correspondants.

En présence de chlore, dans certaines conditions, il donne du chlorure de cyanogène, ClCN .

De même avec le brome, on obtient du bromure de cyanogène BrCN .

Réduit par H^2 et un métal catalyseur l'acide cyanhydrique donne la triméthylamine $\text{N}(\text{CH}_3)^3$.

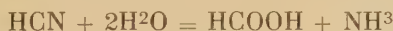
En présence des alcalis étendus et froids, il se comporte comme HCl ; il se forme un cyanure et de l'eau :



En présence des alcalis concentrés ou des alcalis étendus mais à l'ébullition, il fixe une molécule d'eau et donne de l'ammoniaque et un formiate :



En présence des acides forts, il fixe deux molécules d'eau et donne également de l'ammoniaque et de l'acide formique :



Ces deux corps peuvent d'ailleurs se combiner et donner du formiate d'ammonium :



Inversement, le formiate d'ammonium peut se déshydrater (perte de 2 molécules d'eau par chauffage à 200°) et donner de l'acide cyanhydrique.

Rappelons que ces corps obtenus ainsi par déshydratation des sels ammoniacaux sont des nitriles. HCN est donc le nitrile formique (provenant de la déshydratation du formiate d'ammonium) de même que le cyanogène $(\text{CN})_2$ est le nitrile oxalique provenant de la déshydratation de l'oxalate d'ammonium $\text{C}_2\text{O}_4 (\text{NH}_4)^2 + \text{H}_2\text{O}$.

L'acide cyanhydrique se combine aux aldéhydes et aux cétones en donnant naissance aux cyanhydrines, nitriles des acides-alcools qui ont pu être préparés synthétiquement par cette méthode. Cette synthèse présente une importance capitale au point de vue de la synthèse des aldoses parmi lesquelles se range le glucose.

II. *Réactions générales.* — Neutralisé par un alcali, HCN fournit les réactions caractéristiques des cyanures alcalins.

Avec l'azotate d'argent, il donne un précipité blanc de cyanure d'argent, soluble dans l'ammoniaque, dans le cyanure de potassium, insoluble dans l'acide azotique étendu.

En présence du calomel, il donne du mercure métallique et du cyanure de mercure qui reste dissous.

III. *Réactions de coloration.* — Ces recherches portent sur des solutions aqueuses d'acide cyanhydrique.

1° Réaction de l'isopurpurate de soude.

Par chauffage en milieu alcalin (soude) d'une solution d'acide picrique, on obtient un précipité rouge sang d'isopurpurate de soude.

2° Réaction du bleu de Prusse.

Par action d'un sel ferreux et d'un sel ferrique en milieu alcalin et chaud, l'acide cyanhydrique donne ensuite par addition d'acide chloridrique étendu un précipité bleu de ferrocyanure ferrique (réactif des sels ferriques).

3° Réaction du sulfocyanure ferrique.

Par adjonction de sulfure d'ammonium, l'acide cyanhydrique donne du sulfocyanate d'ammonium, réactif des sels ferriques (avec 1 goutte d'un sel ferrique en milieu acidifié par HCl = coloration rouge sang).

ALTÉRATIONS

L'acide cyanhydrique pur se conserve mal, même placé dans les meilleures conditions de préservation. Il en est de même de ses solutions. Il se décompose tantôt en acide formique et ammoniaque, tantôt en un corps complexe de coloration brune paraissant principalement constitué par du paracyanogène et des sels ammoniacaux (formation d'ammoniaque).

Le paracyanogène est un corps solide qui, à haute température, se transforme en cyanogène. Le paracyanogène a été peu étudié au point de vue toxique.

Diverses méthodes ont été employées en vue de stabiliser les solutions d'acide cyanhydrique. Une légère addition d'acide sulfurique ou d'ammoniaque semble faciliter leur conservation. Il faut les maintenir dans des flacons bouchés à l'émeri, noirs ou jaunes, et à l'abri de la lumière.

Dans les viscères, l'acide cyanhydrique s'altère rapidement même en dehors de tout phénomène connexe de putréfaction; une partie se transforme en sulfocyanate, composé stable, peu toxique, le reste en composés volatils.

Le cyanure de sodium et ses solutions peuvent également s'altérer profondément :

1° Le cyanure de sodium pur sous l'influence de l'acide carbonique de l'air donne de l'acide cyanhydrique qui se dégage et du carbonate de soude, stable.

2° Le cyanure de sodium du commerce peut contenir non seulement du carbonate de sodium mais également un peu de cyanate de sodium. Le cyanate de sodium (isocyanate de soude COAzNa , provient de l'oxydation des cyanures. Il se décompose d'ailleurs facilement en ammoniacque et carbonate de soude. La toxicité des cyanates est à peu près nulle; ils se transforment dans l'économie en carbonates et sont éliminés par l'urine qui prend une réaction alcaline.

Rappelons que parmi les isocyanates, l'isocyanate d'ammonium est isomère de l'urée et se transforme d'ailleurs en ce dernier corps.

POLYMÉRISATION

Le contact prolongé de l'acide cyanhydrique avec les alcalis caustiques ou les carbonates alcalins ou encore le contact prolongé de l'acide cyanhydrique anhydre avec des cristaux de cyanure de potassium donnent un mélange de produits brunâtres et des cristaux blancs.

Les produits brunâtres sont constitués principalement par du paracyanogène (V. plus haut).

Les cristaux blancs sont solubles dans l'éther: ils ont la composition centisméale de l'acide cyanhydrique. Ils constituent le dinitrile aminomalonique $(\text{CN})^2 \text{CHNH}_2$, produit de polymérisation de l'acide cyanhydrique, ainsi trois fois condensé $(\text{HCN})^3$.

Recherche et Dosage

I. — PAPIERS RÉACTIFS

Ces papiers sont principalement destinés à la recherche des vapeurs d'acide cyanhydrique dans une atmosphère close.

Papier picro-sodé (méthode française de Guignard). — Ce papier vire au rouge.

Le professeur Guignard a décrit une méthode de réaction de l'acide cyanhydrique en tous points remarquable et qui lui servit lors de ses expériences classiques sur la recherche de l'acide prussique dans les végétaux. Voici la préparation du papier réactif:

On trempe du papier buvard dans une solution aqueuse d'acide picrique au centième et on laisse sécher; puis on l'imprègne de même d'une solution de carbonate de soude au dixième et on le met à sécher

de nouveau si on l'emploie de suite. Après dessiccation, il présente une couleur jaune d'or et se conserve parfaitement.

« Une bande de ce papier micro-sodé suspendue dans un tube à essai ordinaire, bouché après introduction de 1 à 2 cc. d'un liquide contenant de l'acide cyanhydrique prend peu à peu une coloration rouge orangée, puis rouge sous l'influence des vapeurs de ce corps. Suivant la quantité d'acide et la température, la coloration est plus ou moins rapide et intense. Avec 0 gr. 00005 d'acide cyanhydrique, elle est rouge orangée après une dizaine d'heures; avec 0 gr. 00002, elle est déjà perceptible après vingt-quatre heures. Préparée de la façon indiquée, le papier ne se colore en rouge, croyons-nous, qu'en présence de la vapeur d'acide cyanhydrique. Le gaz sulfydrique qui donne avec l'acide picrique et les alcalins une coloration rouge due à l'acide picramique, ne le colore pas. La coloration pourrait apparaître s'il était préparé non avec du carbonate de soude, mais avec une solution d'alcali caustique. La présence de ce gaz serait d'ailleurs facile à reconnaître avec un papier à l'acétate de plomb.

En somme, pour la recherche de traces d'acide cyanhydrique, le papier micro-sodé n'offre pas les inconvénients de celui que l'on prépare avec la teinture de gaiac et le sulfate de cuivre. Il a l'avantage de conserver pendant assez longtemps (surtout à l'obscurité) sa coloration caractéristique et, dans une expérience toxicologique, il pourrait servir de pièce à conviction. »

Papiers aux sels de cuivre et de benzidine (Méthode hollandaise et allemande. Procédé de Pertusi et Gastaldi). Ce papier vire au bleu.

Trois procédés de préparation :

1° Bandelette de papier mouillé avec les réactifs suivants :

1 goutte de solution d'acétate de cuivre à 3 % ;

5 gouttes de solution saturée d'acétate de benzidine.

1 centimètre cube de solution de phosphate disodique à 10 %.

2° Humecter une bandelette de papier avec le mélange suivant, fait à parties égales :

Solution de nitrate de cuivre à 0,25 %.

» d'acétate de benzidine à 0,25 %.

3° Tremper une bandelette de papier au moment de l'emploi dans le mélange suivant fait à volumes égaux avec les solutions A et B. Ce mélange doit être fait au moment de l'emploi :

Solution A : solution saturée de benzidine dans l'acide acétique. On étend cette solution de son volume d'eau.

Solution B : 2 grammes d'acétate de cuivre par litre.

En présence de ce mélange, acétate de cuivre et benzidine qui donne naissance à du diparamidodiphénylbenzène, l'acide cyanhydrique fait virer le papier au bleu.

Ce procédé est celui que nous recommandons.

Papier au sel de cuivre et à la résine de gaiac (Méthode italienne de Lutrario. Méthode espagnole de Pulido). — Ce papier vire au bleu.

1° Solution alcoolique de résine de gaiac à 3 ou 4 %.

2° Solution de sulfate de cuivre à 1 %, légèrement acidifié de préférence.

On imprègne des bandelettes de papier buvard avec la solution alcoolique de résine de gaiac. Au moment de l'emploi, on sensibilise ce papier avec la solution de sulfate de cuivre.

Les mêmes résultats sont obtenus si on intervertit l'ordre des réactifs.

Valeur de ces réactifs. Ces papiers présentent une sensibilité exquise aux vapeurs d'acide cyanhydrique. L'intensité de la coloration rouge (papier micro-sodé) ou bleue (papiers aux sels de cuivre + benzidine ou résine de gaiac) est fonction de la teneur dans l'atmosphère d'acide cyanhydrique, de la température, du temps de contact des vapeurs avec le réactif.

La sensibilité est, en effet, à peu près la même avec les trois papiers, les différences observées résultant parfois des différences de préparation. Toutefois, il semblerait que le papier micro-sodé, de préparation très aisée, de conservation indéfinie, est plus spécifique de l'acide cyanhydrique que ceux à l'acétate de cuivre mais par contre, il jouirait d'une sensibilité non pas plus atténuée mais plus lente à se manifester.

Les vapeurs d'acide cyanhydrique donnent au contact des papiers à l'acétate de cuivre, les résultats suivants :

Réaction immédiate	avec 2 gr.	d'acide cyanhydrique par m ³
» très rapide	» 0 gr. 50	» » »
» rapide	» 0 gr. 10	» » »
» lente	» 0 gr. 05	» » »
» après 1 minute	» 0 gr. 01	» » »

Limite de la sensibilité : avec 0. gr. 005 à 0 gr. 003 d'acide cyanhydrique par m³.

On voit par ces chiffres la valeur de cette réaction. L'action de CO₂ de l'air sur du cyanure de potassium ou de sodium suffit pour mettre en liberté un peu d'acide cyanhydrique faisant virer ces papiers.

Au point de vue biologique, nous verrons que la sensibilité de ces papiers est très grande puisqu'elle permet de déceler une quantité d'acide cyanhydrique non seulement compatible avec la vie mais même n'offrant aucun danger (V. plus loin).

II. — DOSAGE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE

A. *Méthode pondérale* Procédé de Liebig. — Il est utile de pouvoir déterminer la présence d'acide cyanhydrique contenue dans

une cale, lors d'une opération de cyanhydrisation, afin de savoir si la quantité de gaz contenue dans le local est égale à celle théoriquement émise par le générateur. Voici comment on opère .

On aspire 20 à 30 litres de l'air à analyser (au moyen de tuyaux disposés à l'avance et aboutissant aux divers points de la cale) dans des flacons remplis d'eau et qui, par leur écoulement, laissent place au gaz toxique. Ces 20 à 30 litres d'air cyanhydrisé passent dans un flacon renfermant une solution diluée d'hydrate de sodium qui a pour effet d'absorber rapidement le gaz cyanhydrique. Un dispositif spécial favorise le barbotage intense du gaz, c'est-à-dire sa dissolution.

Ces solutions sont apportées au laboratoire où se fait le dosage : On opère comme avec un cyanure alcalin.

A cet effet, un volume donné de la solution aqueuse est additionné d'une solution N/10 d'azotate d'argent (17 gr. par litre) jusqu'à précipité permanent mais léger.

Une molécule-gramme d'azotate d'argent transformant en cyanure double deux molécules de cyanure alcalin, chaque centimètre cube de solution argentique correspond à 0 gr. 0098 de cyanure de sodium, ou 0 gr. 0130 de cyanure de potassium ou 0 gr. 0054 d'acide cyanhydrique.

On peut également opérer par la méthode plus précise de Liebig modifiée par Denigès et qui est celle adoptée par le Codex. (V. plus loin.)

B. *Méthode volumétrique* (Procédé de Fordos et Gélis). — On l'emploiera de préférence en l'absence d'autres substances agissant sur l'iode (cas des cales sulfurées antérieurement).

Elle est fondée sur l'action de l'iode en présence de l'acide cyanhydrique :



On neutralise l'acide cyanhydrique par un très petit excès de potasse et cet excès de potasse est éliminé par addition d'une quantité suffisante d'eau de Seltz ou encore avec un peu de bicarbonate de potasse pulvérisé ; on vérifie que la liqueur n'est pas alcaline (le mieux est d'opérer en présence d'un fragment de papier tournesol). Puis on verse goutte à goutte la solution titrée d'iode (solution d'iode dans l'iodure de potassium : iode = 12 gr. 7 par litre). On s'arrête lorsqu'une goutte de solution d'iode détermine une coloration jaune permanente. L'addition d'eau amidonnée pour marquer le terme de la réaction n'est pas nécessaire sauf cependant si on travaille à la lumière artificielle. Pour les très petites doses d'acide cyanhydrique on utilisera une liqueur d'iode à 1 gr. 27 par litre (liqueur N/100).

Il est nécessaire, pour éviter des pertes d'acide cyanhydrique, par

entraînement gazeux, d'opérer en milieu très dilué et d'ajouter l'acide carbonique très doucement. Si on se sert d'eau de Seltz, le jet devra être dirigé très doucement contre la paroi du verre, et non directement dans le liquide.

CHAPITRE II

Pouvoir toxique de l'Acide Cyanhydrique

L'acide cyanhydrique est un corps extrêmement toxique, c'est-à-dire que l'organisme qui est en contact intime avec des quantités d'acide cyanhydrique de l'ordre du décigramme en subit une atteinte mortelle.

L'acide cyanhydrique est toxique à l'état liquide et à l'état de vapeurs, c'est-à-dire lorsqu'il est pris par ingestion ou par inhalation. Par injection (voie sous-cutanée, intra-péritonéale, intra-veineuse, etc.) il produit les mêmes effets.

Il est toxique pour l'homme et la plupart des animaux.

A. — Toxicité pour l'Homme

Le nombre des accidents mortels est considérable et les chiffres officiels relatés sont stupéfiants par leur grandeur. Quelques-uns de ces accidents sont dus à des empoisonnements volontaires, d'autres à des crimes, d'autres à des erreurs pharmaceutiques, d'autres à l'ingestion de substances alimentaires riches en acide cyanhydrique, d'autres à des manipulations de produits cyanurés, dans l'industrie. Mais la source de beaucoup la plus importante provient d'opérations mal conduites de désinsection.

La courbe de toxicité, avec ses chiffres d'hypotoxicité, son seuil de toxicité, ses doses toxiques, et hypertoxiques a pu être ainsi peu à peu dressée en collectant tous les cas d'intoxication relevés dans l'histoire, principalement à la suite d'absorption de potions renfermant de l'acide prussique, d'ingestion de certains produits alimentaires et enfin d'inhalations de gaz.

Si on admet que 50 milligrammes est la dose mortelle, un sujet plongé dans une atmosphère d'acide cyanhydrique à 1/100 en volume ou 10 l. par mètre cube, à raison de 16 inspirations de 1/2 litre chacune par minute, soit 8 litres par minute, pourra rester plus d'une

démi-minute en admettant que tout l'acide cyanhydrique inhalé soit résorbé immédiatement.

L'homme peut respirer pendant 1 minute et demi de l'air contenant 0,5 p. 1.000 d'acide cyanhydrique sans être incommodé (théoriquement 2 minutes $\frac{1}{2}$).

On admet qu'il peut rester en permanence sans le moindre inconvénient dans une atmosphère contenant 0 gr. 05 par mètre cube (50 milligrammes d'acide cyanhydrique par mètre cube).

Une dose de 0 gr. 05 est mortelle pour l'homme lorsqu'elle est prise dans sa totalité en un court espace de temps.

Une dose plus faible correspondant à 10 milligrammes d'acide anhydre prise massivement est toxique, mais ne semble point mortelle.

Une dose encore plus faible correspondant à 5 milligrammes n'est pas toxique. Tout au plus peut-elle provoquer un léger malaise.

Enfin, des doses de 1 milligramme peuvent être absorbées impunément. On entre dans le domaine des masses d'acide cyanhydrique prises en thérapeutique.

La toxicité de l'acide cyanhydrique a maintes fois été démontrée qualitativement.

Exemples qualitatifs. — Scheele est la première et illustre victime de sa glorieuse découverte. En préparant de l'acide cyanhydrique, il fut intoxiqué mortellement par les vapeurs se dégageant des appareils. Telle est du moins la version souvent acceptée. Nous avons tenu à préciser ces points et en nous reportant à l'« Histoire de la Chimie », de Delacre, nous avons trouvé les faits suivants beaucoup moins affirmatifs et surtout moins « accidentels », ce qui d'ailleurs eut été incompatible avec le génie de Scheele (1) :

Il allait avoir un laboratoire autre que le réduit qui lui avait servi jusqu'à là malgré les plus rudes intempéries et où il avait contracté des rhumatismes. Mais il n'en jouit pas longtemps. Au dire de certains historiens, c'est ce mal qui aurait été la cause initiale des troubles qui devaient entraîner sa mort; d'autres en donnent des raisons moins claires. Cet événement fatal survint le 22 mai 1786; Scheele avait 43 ans; son mariage avec Marguerite Sonneman avait été célébré deux jours avant. Celle qui avait reçu en héritage avec une modeste fortune noblement acquise ce nom glorieux entre tous le troquait quelques jours après contre celui d'un nouveau « fournisseur » de la pharmacie, qui fut sans doute plus heureux.

Les intoxications volontaires sont assez rares en ce qui concerne l'acide cyanhydrique proprement dit; elles sont nombreuses avec le cyanure de potassium ou plus exactement le cyanure de sodium (meilleur marché et vendu comme sel de potasse); le pouvoir toxique est correspondant de sa teneur en acide cyanhydrique.

(1) Naquit à Strassund en 1743, ville alors suédoise.

Encore plus rares sont les crimes perpétrés avec ce corps ; parce que dans le commerce, on ne trouve généralement point d'acide cyanhydrique. Cependant Tropman, dont l'affaire criminelle eut un si grand retentissement en 1869, n'hésita pas à préparer lui-même le poison qu'il devait servir à sa victime Jean-Knick.

Il est pourtant fort aisé de fabriquer sinon de l'acide cyanhydrique anhydre, du moins des solutions d'acide cyanhydrique assez concentrées en faisant dégager des vapeurs cyanhydriques dans un récipient contenant de l'eau, vapeurs produites par l'action de SO^4H^2 sur CNK.

Si les empoisonnements criminels sont si peu fréquents c'est que, d'une part, l'odeur très prononcée et si facilement reconnaissable d'« amandes amères », d'autre part, la saveur très alcaline presque insupportable, des cyanures alcalins, met la victime sur ses gardes ; si elle vient à périr, son cadavre est dénonciateur, car on peut d'une façon aisée déceler la présence du toxique.

Il semblerait que les prêtres, dans la vieille Egypte, aient connu et appliqué dans des buts mystérieux les propriétés des fruits de l'arbre de Perse, pu pêcher, dont l'amande du noyau peut contenir une proportion élevée d'acide cyanhydrique (Kohn-Abrest).

Divers autres noyaux ou feuilles de jeunes rameaux d'arbres divers (pêchers, abricotiers, cerisiers, pommiers, poiriers, laurier-cerises, tiges et feuilles de sureau noir, lin vert, racines de manioc, sorgho vulgaire) contenant, par suite du dédoublement de leur glucoside de l'acide cyanhydrique, ont été la cause accidentelle d'empoisonnement. Ce fut sous la forme d'ingestion d'amandes de noyaux, d'eaux distillées de laurier-cerises, de kirsch, surtout de mauvaise qualité, liquides, gâteaux contenant une quantité intempestive d'acide cyanhydrique, qu'ont eu lieu ces intoxications.

Dans plusieurs industries on manipule les cyanures :

En premier lieu, celles qui fabriquent ce corps ; en second lieu, celles qui les utilisent : ateliers de dorures, d'argentures, de nichelages (utilisant des bains électro-lytiques dans lesquels on dissout à l'anode le métal noble dans le cyanure de potassium), extraction des minerais d'or, etc.

Si dans les usines préparant les cyanures, toutes les précautions intéressant l'hygiène, sont théoriquement prises et le plus souvent pratiquement réalisées, il n'en est pas de même dans les mines. Ainsi les accidents dans les ateliers de galvanoplastie, etc., sont-ils excessivement rares ; dans les settlements ils sont plus fréquents quoique maintenant une législation plus sévère ait été faite en vue de la protection des ouvriers (Le Cap, etc.).

Une des grandes causes de mort accidentelle par l'acide cyanhydrique est la désinsection des locaux par ce produit employé à l'état de gaz.

Exemples quantitatifs. — Le soluté d'acide cyanhydrique officinal du Codex (acidum cyanhydricum solutum) est à 2 % en poids (Convention internationale de Bruxelles).

La dose maximum est 0 gr. 10 pour une dose, soit 2 milligrammes d'HCN.

La dose maximum est 0 gr. 50 pour 24 heures, soit 10 milligrammes d'HCN.

L'eau de laurier-cerise du Codex doit renfermer 1 gr. d'HCN pour 1.000 grammes d'eau.

La dose maximum est 2 grammes pour une dose, soit 2 milligrammes d'HCN.

La dose maximum est 10 grammes pour 24 heures, soit 10 milligrammes d'HCN.

Toutes ces solutions s'altèrent assez rapidement.

La non observation de ces quantités a pu être la cause d'intoxications.

La consommation de certains haricots exotiques (phaseolus lunatus) a été suivie de mort.

Ces cas d'intoxication ont été notés pendant la guerre où les services d'Intendance importaient en quantités massives des haricots de Java.

Ces haricots pouvaient fournir de 0 gr. 04 à 3 gr. d'acide cyanhydrique par kilo, c'est-à-dire une quantité relativement très élevée. Le ferment n'est que partiellement détruit par l'ébullition et peut d'ailleurs être remplacé dans l'intestin par des diastases dédoublantes de sorte que l'intoxication se manifeste également avec des haricots crus ou cuits.

A la suite des travaux de Guignard et des recherches de Kohn-Abrest, l'usage de graines, racines, tourteaux, produits farineux cyanhydriques, pouvant libérer plus de 0 gr. 01 d'acide prussique fut interdit pour l'alimentation.

Lors de la dératisation de navires, des opérateurs voulant vérifier la disposition de générateurs d'acide cyanhydrique en plein fonctionnement, s'approchèrent des appareils, inhalèrent du gaz à peu près pur et tombèrent foudroyés.

Des opérateurs dans des conditions sensiblement analogues, respirèrent un gaz mêlé à 50 % d'air environ; ils moururent quelques minutes après cette absorption.

Des hommes d'équipage restèrent par inadvertance dans des locaux soumis à la cyanhydrisation ; la quantité d'acide cyanhydrique était de 2 grammes par mètre cube, le temps de contact de demi-heure. On les trouva morts au moment de l'aération des cales.

Des sujets couchèrent le soir dans des lits placés dans des salles froides qui avaient été cyanhydrisées le matin à raison de 1 gr. 50 d'acide cyanhydrique par mètre cube et avaient été aérées durant toute l'après-midi. A l'odorat, on ne percevait aucune odeur d'acide cyanhydrique. L'air libre n'était certainement pas toxique. Cependant, le lendemain matin, ces hommes furent trouvés morts. Il y avait eu dégagement du gaz par les couvertures, les matelas insuffisamment ventilés et qui, sous l'influence de l'élévation de température, avaient « exhalé » de l'acide cyanhydrique absorbé à froid. On nota dans les couvertures plus de 1 centigramme d'acide cyanhydrique par mètre carré ; dans des matelas de laine on décela 0 gr. 02 par 100 grammes. La quantité relativement fort importante du gaz toxique retenu puis libéré fut la cause de la mort de ces sujets.

SYMPTÔMES DE L'INTOXICATION CYANHYDRIQUE

L'intoxication peut se manifester dans deux cas différents : tantôt par absorption massive et unique de gaz ; tantôt par absorption faible mais répétée de gaz. D'où deux formes d'intoxications, aiguë et chronique.

A. — INTOXICATION AIGUË. — 1. *Intoxication suraiguë, mortelle.* — A la suite d'une absorption massive d'acide cyanhydrique le sujet est pris subitement de vertiges, a quelques mouvements convulsifs, émet quelques cris et tombe inanimé. Les battements cardiaques et les mouvements respiratoires se ralentissent puis s'arrêtent. La mort est survenue en l'espace de quelques minutes.

2. *Intoxication grave mais non mortelle.* — Le sujet est pris d'angoisse avec douleurs précordiales intenses. Il ressent des vertiges et cherche un appui autour de lui : il s'affaisse et tombe. Il est pâle, inanimé, les pupilles dilatées, les mâchoires contractées ; il est pris de convulsions d'abord partielles puis généralisées. Les mouvements respiratoires s'atténuent ; le cœur, un instant affolé, redevient calme ; les pulsations se ralentissent et s'affaiblissent. Cette période subcomatue dure généralement peu longtemps. Si le sujet est exposé à l'air frais et vif, la vie revient petit à petit ; la connaissance reprend ; les battements cardiaques deviennent plus forts et plus rapides, la respiration plus ample. Après quelques jours de repos, il recouvre la santé.

3. *Intoxication légère.* — Le sujet éprouve quelques étourdissements; sa face pâlit légèrement; il ressent des nausées; une sueur froide recouvre son visage; il est oppressé et cherche sa respiration; sa perception sensitive est subabolie. A l'air frais, assez rapidement, ces malaises vont se dissiper; cependant une sensation d'asthénie profonde persiste pendant quelque temps.

4. *Intoxication très légère.* — Le sujet ressent quelques vertiges. Sa sensibilité est légèrement affaiblie. Ces troubles s'atténuent en quelques heures; le lendemain, ils ont complètement disparu.

B. — INTOXICATION CHRONIQUE. — Dans l'industrie et dans les laboratoires, les sujets qui sont en contact journalier avec des produits cyanurés, éprouvent certains troubles; ce sont des maux de tête, des vertiges, une sensation de pression sur les yeux, de sécheresse et contraction de la gorge, des crampes dans les jambes, et surtout une grande fatigue nullement en rapport avec le travail effectué; les forces diminuent, l'appétit disparaît peu à peu et l'ouvrier cesse de par lui-même sa tâche, étant dans l'impossibilité matérielle de l'accomplir.

Eloigné de l'usine, le sujet voit ces troubles disparaître rapidement avec la cause qui les a engendrés.

Dans des ateliers contenant des cuves de dorure et d'argenture électrolytique, l'analyse de l'atmosphère près des cuves a décélé 0 milligr. 1 d'acide cyanhydrique par litre d'air. Les symptômes notés chez les ouvriers disparaissent 1 heure environ après le départ de l'atelier.

Nous laisserons de côté les autres voies d'absorption de l'acide cyanhydrique qui, au point de vue qui nous intéresse ici, est secondaire.

Rappelons toutefois, à titre de document, que, en dehors des voies sous-cutanée et intra-veineuse, qui sont des voies rapides de dissémination du poison dans l'organisme, les muqueuses jouissent aussi d'un pouvoir d'absorption intense.

Ainsi, 1 goutte d'acide cyanhydrique pur posé sur la muqueuse buccale d'un chien le tue en quelques secondes.

0 gr. 006 d'acide cyanhydrique anhydre correspondant à 1 goutte tue également un homme adulte.

Les téguments absorbent également, quoique lentement, l'acide cyanhydrique. Mais cette résorption ne fait aucun doute; l'application d'une solution d'acide cyanhydrique à 2 % sur une peau absolument saine provoque de l'engourdissement, de l'insensibilité allant jusqu'à l'anesthésie et cette insensibilité peut persister, en décroissant lentement, pendant 3 à 4 jours (Alquier).

Ces faits sont à retenir : un sujet qui se trouve plongé dans une atmosphère d'acide cyanhydrique peut, quoique pourvu d'un masque, éprouver certains malaises dus peut-être à cette résorption cutanée.

Sensibilisation et accoutumance. — Nous trouvons dans les divers traités ces deux formes cliniques qui sont contradictoires. Les auteurs anciens prétendaient qu'on s'habitue parfaitement à ingérer des doses croissantes d'acide cyanhydrique.

Par contre, certains auteurs modernes, se basant sur les observations faites dans les ateliers dans lesquels on utilise les cyanures, disent que l'organisme se sensibilise de plus en plus à l'action toxique de l'acide cyanhydrique.

Ces faits paraissent mieux concorder avec ce que nous avons pu personnellement constater.

Evolution des accidents. — L'acide cyanhydrique agit très rapidement sur l'organisme humain. C'est là un des faits les plus caractéristiques ; l'attaque est brusque et si la dose inhalée ou ingérée est suffisante la mort survient en quelques minutes.

Assurément, il y a des cas où elle est apparue plus tardivement, une demi-heure à 6 heures après le début de l'intoxication, mais ce sont là des faits exceptionnels. D'une façon générale, tout sujet qui a survécu demi-heure à une attaque cyanhydrique peut être considéré comme hors de danger.

Ce qui frappe également dans l'intoxication cyanhydrique c'est le « tout ou rien » de l'action toxique. Le sujet meurt ou guérit. Il ne deviendra pas infirme, un malade chronique qui, pendant des années, supportera le poids d'une intoxication antérieure. L'inhalation de certains gaz de guerre laissèrent des lésions persistantes dans tel ou tel organe, principalement dans les poumons, et ces lésions chroniques de sclérose vont s'accroissant. L'acide cyanhydrique s'élimine de l'organisme sans l'avoir lésé définitivement ; il recouvre son intégrité d'une façon absolue.

On ne trouve nulle part, dans la littérature, aujourd'hui considérable sur les intoxications cyanhydriques, de séquelles d'intoxication prussique.

Pathogénie des accidents. — L'acide cyanhydrique est un paralysant des centres nerveux. Il agit en inhibant les centres bulbaires, inhibition se traduisant par une paralysie subite de l'appareil respiratoire et du muscle cardiaque, provoquant un état syncopal. Il y a un intervalle entre la perte de connaissance et la mort : cette période déterminée par expérimentation chez les grands animaux serait de

2 minutes pour une concentration de 1 p. 1.000, de 6 minutes pour 1 p. 2.000.

A doses faibles, il ralentit les mouvements respiratoires et cardiaques et atténue les sensations. Rappelons que cette propriété a été précisément utilisée en thérapeutique : des solutions médicinales d'acide cyanhydrique ou mieux d'eau distillée de laurier-cerise ont été préconisées comme anti-spasmodiques, comme calmantes, comme sédatives du système nerveux.

Des recherches faites ces derniers temps, il semble que l'acide cyanhydrique agirait sur l'hémoglobine des globules rouges, transformant celle-ci en un dérivé, la cyanohémoglobine. Cette combinaison se rapprocherait de celle que forme l'oxyde de carbone avec l'hémoglobine. Elle en différerait en ce sens qu'elle serait plus instable d'où la désintoxication très rapide de l'individu, contrairement à la stabilité prononcée de l'oxyde de carbone avec l'hémoglobine.

L'acide cyanhydrique se substituerait à l'oxygène dans sa combinaison avec l'hémoglobine et cette substitution, répétons-le, est très fugace, disparaissant très rapidement avec la cause qui l'a provoquée. Les hématies ne sont pas altérées et redeviennent capables de reprendre leur rôle oxydant.

Les résultats des expériences faites « in vitro » avec le sang et l'acide cyanhydrique sont différents de ceux révélés « in vivo ».

« In vitro », en effet, l'acide cyanhydrique se combinerait avec l'hémoglobine et cette combinaison serait stable.

Ces faits demandent confirmation, appellent de nouvelles recherches.

Anatomie pathologique. — Les lésions relevées chez le sujet ayant succombé à une intoxication suraiguë d'origine cyanhydrique, n'offrent aucun caractère spécifique. Toutefois, leur ensemble permet de guider une enquête : le cadavre est généralement étendu, les membres allongés. Les pupilles sont dilatées. Les mâchoires sont contractées. Un peu d'écume rosâtre passe de ses lèvres entr'ouvertes. A l'ouverture du sujet, s'exhale une odeur d'amandes amères qui disparaît bien vite à l'air, ou si l'autopsie est retardée, sous l'action de la putréfaction. Il est prudent de ne pas donner une valeur trop grande à ce signe dans le cas où il ne se présente que sous forme d'odeur très légère parce que souvent des cadavres normaux laissent exhaler de leur corps cette odeur d'amandes amères.

La plupart des organes, foie, rate, reins, poumons, cœur, méninges, moëlle épinière sont congestionnés.

Le sang contenu dans les cavités cardiaques est d'une coloration vermillon ; il n'est généralement point coagulé.

Le sang veineux d'un animal intoxiqué devient rouge clair, aussi brillant que le sang artériel ; il présente au spectroscopie les caractères du sang artériel normal.

Recherche de l'acide cyanhydrique. — L'acide cyanhydrique diffusant très rapidement dans l'organisme, il est possible si cette recherche est faite avant que les phénomènes de la putréfaction ne se soient montrés, de l'y déceler. On peut, en proportion notable le retrouver dans un grand nombre d'organes, très difficilement toutefois, dans le cerveau ; l'urine n'en renferme jamais. Il se retrouve plusieurs semaines après la mort chez le cadavre en putréfaction (Desgrez), à l'état d'acide sulfocyanhydrique ou mieux de sulfocyanates. On peut retransformer en acide cyanhydrique ces corps par action de l'acide sulfurique et de chromates.

B. — Toxicité pour les Animaux

Les animaux réagissent très vivement à l'acide cyanhydrique, quelqu'en soit le mode d'inoculation et particulièrement à l'inhalation du gaz, seul mode que nous ayons en vue ici.

Les animaux sont, les uns plus sensibles, les autres plus résistants que l'homme. L'homme se comporte comme la plupart des mammifères (chiens, chats, etc.).

Après un séjour de dix minutes dans une atmosphère à 0,50 p. 1.000 d'acide cyanhydrique les animaux sensibles meurent (moustiques, mouches, oiseaux).

Il faut une concentration de 2 gr. par mètre cube pendant 5 minutes pour tuer les rats, chats, chiens, etc. . .

Enfin, il faut aller jusqu'à 5 gr. par mètre cube pendant 10 minutes pour tuer les blattes, poux de corps, etc.

On peut donc ranger par ordre de sensibilité :

1. Moustiques et mouches ;
2. Petits oiseaux ;
3. Chiens, porcs, chats et rats ;
4. Punaises, poux et cafards.

Ce sont là des expériences faites « in vitro » dans des conditions très rigoureuses et nullement comparables aux résultats constatés lors d'opérations de cyanhydrisation de cales de navires où le dosage des gaz, leur purété, leur brassage, l'homogénéité de l'atmosphère, l'absorption de ces gaz par l'eau des parois, les fuites dans les compartiments voisins, etc., peuvent fausser les résultats. Aussi verrons-nous dans la pratique relever d'autres chiffres principalement ceux notés par les Etats-Unis (V. page 37). Mais la sensibilité relative

des diverses espèces reste telle et c'est ce que nous désirions seulement faire connaître.

A titre d'indication, disons que les arachnides (araignées) et les acarins (vers de farine: *tyroglyphus farinæ*), les ixodidés (*ripicephalus*) sont tués en 10 minutes à la concentration de 2 gr. par mètre cube (ou 25 minutes à 1 gr. 37).

Disons également que les vers, les lombrics sont tués à la concentration de 2 gr. 5 par mètre cube en 20 minutes. Il en est de même des crapauds, grenouilles, etc., des reptiles (lézards).

Les mollusques (huîtres par exemple) sont extrêmement résistants.

Les tortues supportent des doses énormes d'acide cyanhydrique.

La calandra granaria (le charançon des blés) ne peuvent pratiquement être détruits par l'acide cyanhydrique (expériences de Lutrario).

C. — Toxicité pour les Végétaux

Les végétaux sont sensibles à l'action de l'acide cyanhydrique. Cette sensibilité est très atténuée lorsque la plante est à l'état de vie ralentie; elle est, par contre, très prononcée lorsqu'elle est à l'état de végétation et plus encore à la période de floraison. A cette époque, la plante est d'une extrême sensibilité et une cyanhydrisation intempestive a pour effet de « brûler » les fleurs nouvellement écloses, les bourgeons, les jeunes feuilles.

La sensibilité est variable suivant les espèces végétales, leur âge, etc.

Parmi les divers facteurs qui interviennent dans cette résistance, l'un des plus curieux est celui de la richesse en glucose de la plante (V. plus loin).

D. — Action sur les Microbes

De nombreuses expériences ont été faites en vue de déterminer le pouvoir bactéricide de l'acide cyanhydrique (expériences de Bruni, Kronig et Paul, Bail, Stocklasa, Skramlik, Teichmann et Nagel, Lutrario, Lœv et Taukamoto, Barthe).

Mais de la lecture de ces multiples travaux, il ressort une impression d'incertitude.

Certains auteurs anciens ont affirmé que le cadavre de sujets ayant succombé à une intoxication cyanhydrique, se conservait fort longtemps, le gaz prussique s'opposant à la putréfaction; on a prétendu également que les cadavres de rats tués par l'acide cyanhydrique ne se putréfiaient pas, mais se « momifiaient ».

Dans un traité assez récent de toxicologie (Barthe 1918), l'auteur dit que l'acide cyanhydrique est un poison violent en même temps qu'un antiseptique puissant. Miquel le range parmi les substances fortement antiseptiques; il suffirait de 0 gr. 40 de cet acide dans un litre de bouillon, pour empêcher la putréfaction de s'y produire.

Ce dernier fait, relaté d'ailleurs dans beaucoup de traités, ne paraît pas correspondre à la réalité de tous les faits expérimentaux.

Les solutions d'acide cyanhydrique telles que l'eau de laurier-cerise du Codex laisse parfaitement se développer à leur surface des moisissures et dans l'intérieur diverses espèces microbiennes.

Des auteurs japonais ont prétendu que l'acide cyanhydrique à la dose de 1 p. 5.000 empêchait tout développement de microbes.

Certains auteurs prétendent que les microbes aérobies, non sporulés, bacilles et cocci, *bacterium coli*, bacille dysentérique, staphylocoques, streptocoques étaient tués après 24 heures de contact à une température de 25°, à la lumière diffuse et à une humidité de 45 % dans une atmosphère contenant 2 % d'acide cyanhydrique, que les microbes sporulés aérobies, tels que le *bacterium subtilis* ou le *B. mesentericus* et diverses moisissures étaient tués en 10 heures à une concentration de 3 à 5 %; qu'en définitive, les microbes sporulés ou non pouvaient être détruits par l'acide prussique à une concentration de 5 % maintenue 12 heures.

D'autres auteurs refusent à l'acide cyanhydrique tout pouvoir bactéricide; non seulement les microbes sporulés mais les cocci et les bacilles asporulés résistent parfaitement lorsqu'ils sont plongés dans une atmosphère concentrée d'acide cyanhydrique.

Les expériences les plus intéressantes sont celles qui consistent à mettre les microbes en contact avec l'acide cyanhydrique dans les mêmes conditions de temps et de teneur gazeuse que celles exigées dans les opérations de dératisation. Dans ce cas, aucun microbe nu (imprégnant des bandelettes de papier) n'est détruit mais on remarque dans un assez grand nombre de cas, si le contact est prolongé pendant 48 heures, au lieu de 1/2 heure, un retard de développement de plusieurs jours. Des expériences consistant à cyanhydriser des milieux de culture puis à les ensemercer, donnèrent des résultats identiques. En ce qui concerne les bacilles enrobés tels que le bacille de la peste, situé dans la profondeur d'organes de rats pesteux, ils ne sont nullement affectés par ces doses d'acide cyanhydrique.

Un rat pestiféré peut donc être facilement tué par l'acide cyanhydrique mais les bacilles qu'il contient restent indemnes.

Nous avons repris avec M. Karl l'étude du pouvoir bactéricide de l'acide cyanhydrique et, d'après nos expériences, nous pouvons conclure que ce corps n'est pas dénué de tout pouvoir stérilisant mais que cette propriété est faible.

Les microbes non sporulés (*B. pyocyane*, *B. coli*, *B. prodigiosus*, staphylocoques, streptocoques), relativement peu résistants ne sont tués qu'après 24 heures de contact dans une atmosphère contenant 50 % d'acide cyanhydrique. Les microbes sporulés (*B. mesentericus*, *B. subtilis*) mis dans une atmosphère contenant 100 % d'acide cyanhydrique ne sont détruits qu'après 15 jours de contact seulement, et cela dans une proportion n'atteignant pas dans les cas les plus favorables 50 %.

Dans ces expériences, tous les témoins, par contre, se développaient normalement. Les microbes témoins et cyanhydrisés étaient les uns et les autres à l'état d'émulsion et imprégnaient des bandelettes de papier buvard. Ces bandelettes étaient placées dans de longs tubes de verre fermés aux extrémités par des bouchons d'ouate. On faisait circuler du gaz cyanhydrique à travers la lumière de ces tubes de façon à obtenir une concentration déterminée et permanente de gaz.

En résumé, l'acide cyanhydrique n'a pas un pouvoir antiseptique pratique intéressant. Il n'agit que sur les microbes aérobies et dans des conditions de concentration et de temps telles qu'il devient très onéreux et en outre dangereux d'avoir recours à cette méthode.

DEUXIÈME PARTIE

Applications de l'Acide Cyanhydrique

I

LES FORMES EMPLOYEES

L'acide cyanhydrique est employé soit sous forme de gaz, soit sous forme liquide, tantôt directement, tantôt incorporé à une substance inerte.

I. — Acide Cyanhydrique Gazeux

Production de l'acide cyanhydrique. Rendement théorique. —

Dans la grande majorité de ses applications, il est utilisé directement sous forme de gaz. Ce gaz est fabriqué par l'action de l'acide sulfurique sur le cyanure de sodium.

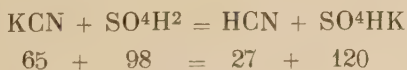
La réaction est la suivante :



cyanure de sodium + acide sulfur. = acide cyanhydr. + sulfate de soude

$$\begin{array}{rcccl} 2 \times 49 & & & 2 \times 27 & \\ \hline 98 & + & 98 & = & \hline & & & 54 & + & 142 \end{array}$$

Dans le cas du cyanure de potassium, on a la réaction suivante :



Donc à 1 molécule de cyanure de sodium correspond 1 molécule d'acide cyanhydrique, ou à :

98 grammes de cyanure de sodium correspondent 54 gr. d'HCN
100 grammes de cyanure de sodium correspondent à 55 gr. d'HCN ;
100 gr. de HCN correspondent à 181 gr. de cyanure de sodium.

Un gramme de cyanure de sodium donne donc un peu plus de la moitié de son poids d'acide cyanhydrique.

On évalue pratiquement la concentration de l'acide cyanhydrique d'un local soit en poids soit en volume gazeux, les deux mesures étant d'ailleurs assez voisines l'une de l'autre. Ainsi :

un local sera cyanhydrisé à raison de 1 gr. ou 1 litre de gaz (poids du litre = 1 gr. 205 (à 0° et 760 millim.) par mètre cube.

Les réactifs. — 1° *Cyanure.* — Le cyanure de sodium est à peu près le seul sel alcalin employé, le cyanure de potassium étant délaissé par suite de son prix de revient beaucoup plus élevé, les sels de sodium étant, d'une façon générale, moins coûteux que les mêmes sels de potassium.

En outre, le sel de potassium (Na=23) donne, toutes choses égales d'ailleurs plus d'acide cyanhydrique que le cyanure de potassium (K=39).

49 grammes de cyanure de sodium donnent 27 grammes d'acide cyanhydrique ;

55 grammes de cyanure de potassium donnent 27 grammes d'acide cyanhydrique, soit environ 11 % de différence. Ou bien :

100 grammes de cyanure de sodium donneront 55 grammes d'acide cyanhydrique ;

100 grammes de cyanure de potassium donneront 49 grammes d'acide cyanhydrique, soit une différence de 6 % environ.

Enfin le cyanure de sodium est moins hygroscopique que le cyanure de potassium ; il peut donc se conserver plus aisément.

Le cyanure de sodium est fabriqué aujourd'hui dans les grands centres industriels, par synthèse. Le produit obtenu peut être considéré comme à peu près pur.

Les analyses donnent avec les cyanures fabriqués à Marseille 94 à 96 %.

Parmi les impuretés, on trouve du chlorure de sodium, dont le taux ne doit pas dépasser 2 %.

Jadis les cyanures de sodium étaient infiniment moins purs et contenaient même à l'état frais une proportion plus ou moins considérable de carbonate de soude.

On évalue parfois (surtout en Italie), le cyanure en cyanogène.

Certaines industries livrent le cyanure sous forme de petites boules, d'ovules ; ayant déterminé la teneur d'acide cyanhydrique

de ces cyanures, il est aisé, par simple pesée, lors d'opérations de dératisation, de connaître la quantité de cyanure nécessaire.

Analyse des cyanures. — La teneur en acide cyanhydrique d'un cyanure se détermine de la façon suivante (Codex) :

Faire dissoudre 0 gr. 50 de cyanure de potassium bien sec dans 500 c³ d'eau distillée. Prenez 100 c³ de cette solution; ajoutez 10 c³ d'ammoniaque officinal, puis 5 gouttes de solution aqueuse à 1/20 d'iodure de potassium qui servira d'indicateur; versez goutte à goutte dans le mélange à l'aide d'une burette graduée une solution décimale d'azotate d'argent jusqu'à formation d'une louche persistant produit par l'iodure d'argent insoluble. A cet instant, vous aurez ajouté une molécule d'azotate d'argent (170) pour 2 molécules de cyanure de potassium ($2 \times 65 = 130$).

Chaque centimètre cube de la solution décimale d'argent contenant 0.017 d'azotate correspond à 0.013 de cyanure de potassium. Lisez sur la burette le volume de solution décimale employé: en multipliant le nombre de centimètres cubes exprimant ce volume par le facteur 0.013, vous aurez le poids du cyanure contenu dans la prise d'essai. Le sel officinal doit renfermer au moins 90 % de cyanure de potassium.

Si à 0.017 d'azotate correspondent 0.013 de cyanure de potassium 0.017 d'azotate correspondront à 0.011 de cyanure de sodium :

$$0.011 \text{ Na CN} = 0.0060 \text{ HCN}$$

b) La teneur en cyanogène d'un cyanure (V. plus haut) se détermine de la manière précédente, en tenant compte des poids moléculaires différents: KCN = 65; NaCN = 49; (CN)² = 52; HCN = 27.

2° *Acide.* — Tous les corps à fonction acide peuvent au contact du cyanure de sodium libérer l'acide cyanhydrique. Les acides minéraux sont seuls utilisés par suite de leur plus grande action et de leur prix peu élevé; parmi ces derniers, on emploie exclusivement l'acide sulfurique concentré du commerce, présentant l'avantage d'être le moins onéreux, de concentration déterminée aisément contrôlable (66B) et de maniement facile (pas de dégagement de vapeurs).

Il doit être d'une pureté égale au moins à 93 %. Il doit être exempt de sels de fer, d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique. En effet, des expériences faites en Italie, il résulta qu'avec un acide sulfurique commercial à 66B, mais contenant des impuretés comme celles que nous venons de citer, les pertes de gaz cyanhydrique pouvaient s'élever jusqu'à 83 % de la quantité calculée, pertes dues à la formation de cyanures complexes, à la décomposition de l'acide cyanhydrique naissant en produits secondaires, à la formation de vapeurs nitriques et chlorhydriques, enfin également à la température insuffisante de la réaction.

Proportion des réactifs. — Le principe de la méthode est de diluer l'acide sulfurique avec de l'eau de façon à élever la température du milieu et à favoriser la dissolution du cyanure de sodium, et par suite la réaction, c'est-à-dire en dernière analyse, la production d'acide cyanhydrique. Cette réaction une fois amorcée, continue d'elle-même par suite du dégagement de chaleur qu'elle provoque et va même en augmentant (réaction exothermique), devient tumultueuse, le liquide bouillonnant dégageant en masse des vapeurs cyanhydriques et projetant dans tous les sens des particules liquides. Puis la réaction s'assoupit, le dégagement cesse. Il ne reste théoriquement au fond du récipient que du sulfate de soude constituant un résidu dont la quantité est environ d'un tiers supérieure à celle du cyanure de sodium employé.

La préparation des réactifs qui semble la plus idoine est la suivante (Lutrario):

C N Na à 130 % (de cyanogène)	= 1 partie (en poids)
C N Na	= 0.8 partie (en volume)
Eau commune	= 3 parties (en volume)

Voici cependant d'autres formules employées dans divers pays:

1 ^{re} formule.....	{	cyanure de sodium = 1 (en poids)
		S O ⁴ H ² = 1.7 (en volume)
		eau = 3.4 (en volume)
2 ^{me} formule.....	{	cyanure de sodium = 1 (en poids)
		S O ⁴ H ² = 1.5 (en volume)
		eau = 4 (en volume)
3 ^{me} formule.....	{	cyanure de sodium = 1 (en poids)
		S O ⁴ H ² = 1.3 (en volume)
		eau = 3.5 (en volume)
4 ^{me} formule.....	{	cyanure de sodium = 1 (en poids)
		S O ⁴ H ² = 1 (en volume)
		eau = 3 (en volume)

On voit donc que les proportions d'acide sulfurique (en volume), par rapport à celles de cyanure de sodium (en poids) varient comme 1 à 1.7.

Pertes d'Acide Cyanhydrique

1. *Du fait des proportions mal établies des réactifs.* — Les pertes d'acide cyanhydrique peuvent si les proportions des réactifs sont mal faites, être plus ou moins prononcées.

Dans certaines expériences, de bons expérimentateurs, opérant dans des cellules closes, ont trouvé des pertes d'acide cyanhydrique s'élevant jusqu'à 50 %, pertes dues à des réactions secondaires.

Le liquide de réaction était nettement acide, d'une couleur bleu foncé, tenant en suspension de petites quantités de cristaux noirâtres, insolubles dans l'eau.

Il peut contenir des quantités appréciables d'ammoniaque et d'autre part un résidu élevé d'acide cyanhydrique.

2. *Du fait de la température de réactions.* — La température joue également un rôle important.

L'optima de la température à laquelle doit se faire la réaction semble être entre 65 ° et 70°.

Le rendement, dans ce cas, peut être de 90 %.

Si la température est bien au-dessous de ces chiffres, dans le voisinage de 20 à 25°, la réaction est lente; le cyanure, par suite de son contact prolongé avec l'acide sulfurique, forme à la surface une pellicule jaunâtre qui retarde encore son attaque.

Cet inconvénient peut d'ailleurs être évité si l'on emploie du cyanure préalablement dissous.

Si la température est inférieure à 10°, le sulfate de soude qui, normalement, reste dissous dans le liquide, se forme alors en excès et donne naissance à des cristaux qui recouvrent les fragments de cyanure de sodium; l'attaque du cyanure par l'acide sulfurique est ralentie et incomplète, se traduisant donc par une diminution de production d'acide cyanhydrique.

Si l'on ajoute de l'eau pour dissoudre cet excès de sulfate de soude, cela a pour inconvénient de permettre une plus grande dissolution d'acide cyanhydrique résiduel du liquide.

Si la température, au contraire, est trop élevée, on provoque des réactions trop vives, la projection de fragments de cyanure ou de liquide corrosif, un dégagement de gaz trop intense, toutes choses qui peuvent être la cause d'incidents ou même d'accidents.

Il faut donc éviter les réactions en milieu sulfurique trop concentré, ce qui, en dehors des faits précédemment cités, provoque la transformation d'une partie du cyanure de sodium en une substance insoluble d'aspect noirâtre.

Dans ce cas, les pertes d'acide cyanhydrique peuvent être énormes.

Il faut employer de l'acide sulfurique légèrement dilué et dont la dilution a été faite quelque temps avant l'emploi, de sorte que la température de la solution soit redevenue celle du milieu extérieur (si l'on emploie des solutions de cyanures) ou légèrement supérieure (si l'on emploie du cyanure solide).

3. *Du fait des locaux et de leur contenu.* — Les locaux peuvent être la cause de la disparition d'une quantité plus ou moins grande d'acide cyanhydrique.

Air. — En premier lieu, il faut tenir compte de la mauvaise étanchéité de tout local, même de ceux qui sont considérés comme bien clos, les gaz arrivent toujours à se disséminer dans l'atmosphère des pièces voisines.

Il est donc indiqué de vérifier les parois, puis les portes, les panneaux, les fenêtres, en un mot toutes les ouvertures, et de les obturer.

Eau. — L'acide cyanhydrique se dissout rapidement et intensément dans l'eau, d'où disparition d'une quantité plus ou moins grande de gaz par suite de la présence d'eau dans un local (eau de fond de cale d'un navire, eaux résiduelles de baignoires, de cuvettes, de carafes, d'aliments aqueux, etc.).

Substances poreuses. — Toutes étoffes faites d'un tissu à mailles poreuses et épaisses telles que les lainages (couvertures), les cotonnades, absorbent une plus ou moins grand quantité d'acide cyanhydrique.

Il résulte de ces faits, que la quantité d'acide cyanhydrique théoriquement émise dans un bateau sous forme de cyanure de sodium et celle d'acide cyanhydrique trouvée dans la cale sont parfois profondément différentes l'une de l'autre. Parfois, on trouve seulement la moitié de la quantité d'acide cyanhydrique émis. De là, des doses élevées d'acide cyanhydrique, il n'y a qu'un pas ! On a donc préconisé dans certains cas des doses énormes. Il en est résulté des accidents fort graves.

Lutrario qui a bien étudié cette question, revient logiquement aux doses faibles de gaz toxique mais émis dans d'excellentes conditions.

Nous partageons complètement sa manière de voir.

Les méthodes. — Voici les méthodes employées, depuis la plus primitive jusqu'à la plus perfectionnée.

1° Le système le plus simple pour obtenir de l'acide cyanhydrique est celui qui consiste à jeter dans de l'acide sulfurique des fragments de cyanure de sodium ; cette méthode est détestable au point de vue du rendement en gaz ; elle est en outre extrêmement dangereuse.

2° Afin d'éviter une réaction immédiate, intense, on a enveloppé les fragments de cyanure de sodium avec du papier.

3° On a employé le cyanure de sodium en poudre et l'acide sulfurique en solution. (N'oublions pas que le cyanure pulvérisé est très dangereux à manipuler.)

4° Une méthode plus perfectionnée consiste à faire agir deux liquides l'un sur l'autre ; le contact est plus intime, le rendement

plus grand. Donc, on emploie une solution titrée de cyanure de sodium correspondant à une solution déterminée d'acide sulfurique.

5° Certains industriels font agir la solution de cyanure sur la solution d'acide sulfurique. Méthode imparfaite, par suite de la projection d'acide.

6° Les appareils modernes sont faits de telle sorte que l'acide sulfurique se dilue sur la solution de cyanure de sodium. Ce procédé logique est le meilleur.

Les appareils. — Au début, on utilisait un récipient en terre ou en bois recouvert intérieurement de plomb, dans lequel on versait la solution d'acide sulfurique, puis les fragments de cyanure.

Ensuite, on utilisa deux récipients superposés, l'un en zinc, contenant le cyanure de sodium, l'autre en bois, renfermant l'acide sulfurique dilué. On faisait basculer le récipient en zinc qui déchargeait son contenu dans l'acide sulfurique. Le basculement se faisait à quelques mètres de distance de l'opérateur, à l'aide d'une ficelle.

Ces récipients étaient placés dans les pièces à désinfecter, et le manipulateur était pour ainsi dire au centre des opérations.

Ultérieurement, on employa le même dispositif mais commandé à distance et de l'extérieur.

Aujourd'hui, on utilise des appareils spéciaux basés sur le principe des appareils générateurs de gaz tels que l'acétylène, l'hydrogène sulfuré, etc.

Cependant, ils offrent certaines particularités de fabrication en raison même de la nature des corps qu'ils contiennent.

Ils sont situés à l'extérieur des locaux à traiter et commandés également de l'extérieur ; on évite ainsi tout d'abord les risques d'intoxication ; on peut en outre surveiller aisément leur fonctionnement.

Voici un modèle type de ces générateurs d'acide cyanhydrique :

Il consiste en un récipient cylindrique d'une capacité de 20 à 25 litres environ. Ce récipient est fait en tôle d'acier, métal inattaquable par le cyanure de sodium et l'acide cyanhydrique. Il est constitué par une seule pièce « monobloc » de façon à pouvoir résister à de fortes pressions intérieures dans le cas où il se produirait une surpression intense de gaz.

Le cyanure de sodium, en solution, est versé par une ouverture dans le haut du récipient et vient tomber au fond. Un petit cylindre est fixé latéralement à l'extérieur du gros cylindre. Il est garni intérieurement de plomb. C'est là que l'on verse la solution d'acide sulfurique préalablement préparée de façon que sa température soit celle du milieu extérieur. Il communique avec le gros cylindre et tous deux par leur partie inférieure par une petite tube de plomb. La solution acide s'écoule ainsi dans la solution alcaline et son écoule-

ment est commandé par la manœuvre d'un robinet. On sait, par un tube de jauge, la quantité d'acide versée réagissant, et par suite la quantité d'acide cyanhydrique produite.

L'acide cyanhydrique formé se dégage par le haut du gros cylindre générateur. Une soupape de sûreté à l'extrémité supérieure du générateur, un robinet de vidange à la partie inférieure de ce même générateur complètent le système.

Diverses variétés peuvent être envisagées : les deux cylindres peuvent être superposés au lieu d'être placés latéralement, le cylindre supérieur contenant la solution de cyanure et le cylindre inférieur l'acide sulfurique ; le principe est le même.

Divers appareils permettent de jauger les liquides, de surveiller l'écoulement de ces liquides, la production du gaz, la pression intérieure, etc...

On peut, afin d'éviter la projection de gouttelettes d'acide sulfurique et leur entraînement possible, faire passer le gaz, avant sa sortie du générateur, par un système de chicanes ou par un filtre constitué par des substances inertes, inattaquables par les acides sulfurique et cyanhydrique, ou encore le faire passer sur des fragments de marbre concassé qui arrêterait les dernières traces d'acide sulfurique qu'il peut renfermer.

Ce qu'il faut retenir, c'est l'emploi du plomb ou d'alliages spéciaux pour les récipients à acide sulfurique, c'est d'éviter la projection de gouttelettes sulfuriques sur le cylindre d'acier qui, rapidement attaqué de ce fait, laisserait diffuser des traces d'acide cyanhydrique, d'où cause possible d'accidents graves.

L'acide cyanhydrique produit s'écoule par des tuyaux de caoutchouc ou mieux de toile caoutchoutée, dans les parties les plus profondes du local ; l'acide cyanhydrique, par suite de sa densité faible à tendance en effet à occuper spontanément les régions hautes. Afin de favoriser la diffusion du liquide, le tube de dégagement présente des pièces en Y ou en W destinées à brancher des tubes secondaires et par suite à diriger le gaz dans diverses directions.

Nettoyage de l'appareil. — L'appareil ayant fonctionné, il y reste toujours une certaine quantité d'acide cyanhydrique, soit à l'état de solution aqueuse, si l'on utilise un simple récipient, soit à l'état gazeux si l'on emploie un générateur, ce qui est le cas actuel. Le transport d'un baquet contenant cette eau cyanurée ou le nettoyage d'un générateur de plus ou moins grande dimension, sont des opérations très dangereuses et qui furent la cause d'accidents mortels.

En dehors du danger extrême de ces manipulations, il ne faut pas imprudemment déverser des eaux résiduelles dans une rivière ; il faut les enfouir loin des puits ; afin de réaliser l'opération sans

danger, on peut neutraliser l'eau ou par un lait de chaux (200 c³ par litre) ou par du carbonate de soude. On peut faire passer dans le générateur soit, un courant d'acide carbonique, soit, ce qui est préférable, ajouter de carbonate de soude, ce qui, simultanément, neutralisera l'acide cyanhydrique soluble dans l'eau, et par dégagement d'acide carbonique prédominant, déplacera l'acide cyanhydrique gazeux restant.

II. — Acide Cyanhydrique Liquide

On a employé aux Etats-Unis l'acide cyanhydrique liquide. Mis dans des bouteilles en métal, cet acide présente l'avantage d'être très facilement transportable, d'éviter à bord les accidents dus à sa préparation, et de donner un liquide dont les propriétés sont constantes, ce corps étant généralement d'une grande pureté.

Enfin avec une bouteille contenant 20 à 30 litres d'acide cyanhydrique, qui s'emploie à raison de 2 à 3 gr. par mètre cube, en ce qui concerne la destruction des rats, des moustiques, etc., on peut dératiser et désinsecter 10.000 m³, soit toutes les cales et aménagements des plus grands navires actuels.

Par contre, ce moyen, qui offre par ailleurs tant d'avantages, présente l'inconvénient d'un grand danger en cas de fuite d'un robinet ou d'explosion, etc., d'autant plus que son point d'ébullition est faible (+26°).

Mais la cause principale de ces explosions est due à des polymérisations exothermiques formant des combinaisons tri et tétramères.

Pour ces raisons, ce système est encore peu employé.

Dans un autre ordre d'idées c'est pourtant la seule façon utilisable si l'on veut diffuser du gaz par avion. On peut libérer une quantité énorme d'acide cyanhydrique (marais renfermant des anophèles), sous un faible volume et réduire ainsi au minimum les manipulations.

III. — Acide Cyanhydrique inclus dans les Corps Inertes

On emploie également l'acide cyanhydrique sous une forme solide ou plus exactement on incorpore ce gaz à des substances inertes. Ce système est employé en Allemagne. A cet effet, on utilise la poudre de diatomée (diatomite granulée) que l'on soumet à l'action de l'acide liquide jusqu'à saturation. Afin d'éviter une polymérisation possible, on ajoute un stabilisateur (chlorure organique). Cette poudre, à l'état humide, est renfermée dans des boîtes cylindriques strictement closes, de volumes divers déterminés. Au moment de l'emploi, les boîtes sont ouvertes comme des boîtes de conserves ordinaires et la poudre est répandue à la surface du local à traiter ; elle dégage instantanément des vapeurs toxiques.

Il ne reste plus, lorsque l'opération est terminée, qu'une poudre sèche, ne contenant plus d'acide cyanhydrique, dépourvue de toute toxicité et que l'on ramasse et jette comme détritüs.

Cette méthode est ingénieuse, pratique mais elle n'est pas dépourvue de tout danger. Les récipients contenant cette poudre à l'état humide peuvent s'altérer et donner passage aux vapeurs toxiques. D'autre part, la pression, à l'intérieur de la boîte est assez considérable; les couvercles, malgré leur épaisseur, sont souvent bombés. L'ouverture de ces boîtes est également dangereuse car cette poudre laisse s'exhaler de suite le gaz toxique; il faut la verser, la répartir sur la plus grande surface possible, toutes manipulations dangereuses qui doivent se faire avec un masque.

Ce principe a été repris en France mais en employant comme substratum, non pas une poudre inerte, mais des lames épaisses de feutre, analogues à celles qui servent à atténuer les chocs et bruits (verres, machines à écrire, etc.). Ces feutres sont enroulés en cylindre dans des boîtes métalliques. Ils sont imbibés d'acide cyanhydrique anhydre, à raison de 100 gr. de liquide par boîte.

Ces récipients sont obturés soigneusement.

Au moment de l'emploi, l'opérateur, à l'aide d'une clé, détache une languette métallique soudant le couvercle au corps même de la boîte; se plaçant au-dessus d'un panneau de la cale, l'opérateur, muni d'un masque, retourne l'étui et lui imprime une forte secousse; le feutre se détache et tombe dans le local; l'acide cyanhydrique se dégage. Une boîte correspondant à la dératisation de 50 mètres cubes environ, on emploie donc un nombre de boîtes proportionnel au cubage de la pièce.

Ce procédé présente les mêmes avantages et les mêmes inconvénients que les poudres ci-dessus. Le principe est excellent, et nul doute que c'est là une méthode d'avenir. On supprime par ce procédé la fabrication extemporanée de gaz toxique avec des corps par eux-mêmes dangereux à manier, acide sulfurique et cyanure de sodium.

Mais l'application est encore défectueuse; il faut employer des boîtes résistantes, donc difficiles à ouvrir quelque soit le procédé employé.

Au moment de l'ouverture, un sifflement se fait entendre, dû à un léger excès de pression (à 40° la pression de l'acide cyanhydrique est de $\frac{1}{2}$ atmosphère). Cependant, le dégagement de l'acide cyanhydrique du feutre n'est pas immédiat; il demande à la température de 20°, environ 20 minutes.

Un point non moins important concerne la décomposition de l'acide cyanhydrique. Ce corps très instable se transforme en produit complexe et perd tout pouvoir toxigène.

Le problème du stabilisant est donc extrêmement important.

Enfin il faut tenir compte de la durée, de la solidité de ces boîtes métalliques, commandées par l'action de l'acide cyanhydrique et du stabilisant sur les parois intérieures du métal, alors que les agents atmosphériques peuvent d'autre part l'attaquer par l'extérieur (rouille), et causer, par des fuites possibles, de grands dangers.

Pour ces diverses raisons, certains industriels donnent comme durée de validité de ces boîtes 6 mois au maximum, période après laquelle elles doivent être détruites (immersion), ce qui est un sérieux inconvénient.

Enfin, le remplissage de ces boîtes n'est, lui-même, pas exempt de danger.

C'est pourquoi, jusqu'à présent, le Conseil supérieur d'Hygiène, tout en admettant le principe, n'a pas encore autorisé son emploi à bord des navires.

II

APPLICATIONS DES PROPRIETES TOXIQUES DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE

Ce fut Cornillet, en 1886, aux Etats-Unis, qui, le premier, employa l'acide cyanhydrique pour la destruction des parasites dans les vergers, puis pour celle des rats.

Depuis cette époque, de jour en jour, cette méthode acquit une plus grande importance et son champ d'action est aujourd'hui extrêmement vaste.

Il ressort de cette étude que si la production du gaz est bien conduite, c'est-à-dire si le rendement pratique ne s'écarte pas trop fortement du chiffre théorique, et d'autre part, si les locaux ont été bien préparés, afin d'éviter toute fuite, et de faciliter le mélange, la quantité d'acide cyanhydrique nécessaire pour obtenir les résultats de destruction prévus est bien différente de celle citée par la majorité des anciens auteurs. Les doses recommandées jadis en cyanure de sodium étaient infiniment trop fortes, et correspondaient cependant à des doses d'acide cyanhydrique trop faibles lors de l'analyse des gaz dans les cales.

Aujourd'hui, en tenant compte des deux facteurs précités, cet écart doit être infiniment plus restreint. Les doses à employer seront de l'ordre du gramme d'acide cyanhydrique par mètre cube : 2 à 3 gr.

Le chiffre de 2 gr., par exemple, est recommandé en France pour la destruction des rats et des moustiques; la concentration jusqu'à 4 gr. pour certains insectes.

Les doses faibles sont évidemment moins toxiques à manipuler; elles offrent d'autre part l'avantage d'être moins onéreuses. On em-

ploiera des doses fortes (au delà de 5 gr.), pour les insectes placés au centre des matelas, couvertures, etc., mais il est alors préférable d'utiliser des appareils spéciaux (étuves à acide cyanhydrique).

L'extrême toxicité de l'acide cyanhydrique a reçu diverses applications.

HOMME

L'acide cyanhydrique à l'état gazeux aurait été employé, d'après les journaux, aux Etats-Unis, en 1927, à Carson-City, en vue de l'exécution de condamnés à mort. Il aurait remplacé, dans certains Etats, l'électrocution.

ANIMAUX

Chiens. — Un grand nombre de villes de France utilisent le gaz d'éclairage pour provoquer la mort des chiens recueillis à la fourrière, et qui n'ont pas été réclamés dans les trois jours qui ont suivi leur capture. Quelques cités utilisent l'acide cyanhydrique gazeux. Les animaux meurent beaucoup plus rapidement. Surpris par le gaz arrivant massivement, ils sont de suite intoxiqués et après quelques convulsions, tombent dans le coma et meurent en quelques minutes.

Les journaux ont relaté la destruction par l'acide cyanhydrique de divers animaux (âgés, malades, ombrageux, etc.) dont la suppression offrait de grosses difficultés (expériences faites au Jardin des Plantes et au Jardin d'Acclimatation sur des éléphants, loups, etc.).

L'une des plus grandes applications de l'acide cyanhydrique est celle visant la destruction des rats. La cyanhydrisation des navires infestés de rats et de divers insectes fera l'objet d'un chapitre spécial (V. plus loin).

Insectes

A. *Insectes volants.* — De tous les animaux, ce sont les insectes et peut-être les moustiques qui offrent la plus grande sensibilité à l'action de l'acide cyanhydrique. Or, certaines espèces jouent un rôle considérable dans la pathogénie de diverses maladies exotiques. Ce sont elles qui transmettent ces deux grandes affections, paludisme et fièvre jaune dont la morbidité et la mortalité à la surface du globe est énorme.

D'autres maladies telles que la fièvre à papatachi, la dengue, certaines filarioses, etc., sont dues également à des moustiques.

En dehors même de ces affections que les anophèles, les stegomia, etc., peuvent provoquer, les « moustiques », par leurs piqûres douloureuses causent une gêne aux populations vivant dans les régions qui en sont infestées.

D'une façon générale, chez les diptères, la mort survient entre 2 à 4 minutes lorsqu'ils sont dans une atmosphère de gaz prussique dont la concentration est de 2 gr.5 environ. Il en est ainsi pour les diverses espèces de « moustiques » (*culex*, *anophèles*, *stegomya*). Il en est de même des diverses variétés de « mouches », *musca domestica*, *lucilia*, *sarcophaga*, *calliphora*, *stomox*, etc. Seules, les larves de mouches (larves de *sarcophaga*, de *calliphora*, etc.) présentent une résistance infiniment plus grande. En effet, à ces mêmes concentrations, de 2 gr. 5 d'acide cyanhydrique, par mètre cube, elles ne sont détruites qu'après un contact de 1 heure au minimum.

Au contraire, les larves d'*anophèles* et de *culex* meurent en l'espace de quelques minutes.

Disons à titre d'indication que les hyménoptères (guêpes, abeilles) présentent la même résistance que les diptères, et qu'il en est de même pour les lépidoptères.

La lutte contre les insectes est extrêmement malaisée et cette difficulté est parfois si grande qu'on y renonce en s'attaquant aux formes, œufs et larves, plus accessibles.

Pour attaquer les formes adultes, ailées, mobiles, pouvant se déplacer dans les airs, il ne peut y avoir que les gaz.

Dans des pays étrangers, on aurait procédé à quelques essais dans ce sens. La méthode consisterait à cyanhydriser l'air des régions marécageuses, infectées d'*anophèles*. Cette cyanhydrisation se ferait par avion qui peut ainsi survoler des régions inaccessibles (étangs, marais, marécages, deltas de fleuves, etc.), se déplacer à diverses hauteurs, pouvant ainsi atteindre aisément les régions plus chargées d'insectes; enfin de cyanhydriser une surface considérable en un temps fort court.

Le danger est réduit au minimum pour les opérateurs qui, par suite de la vitesse de leur appareil, laissent diffuser derrière eux, ou au-dessous d'eux, le gaz toxique.

Cette méthode, par contre, offre certains inconvénients: difficulté mais non impossibilité de l'emploi dans les régions habitées, répétition fréquente de la cyanhydrisation qui ne permet pas la destruction totale de tous les insectes, d'où persistance et prolifération de l'espèce par pontes d'œufs, évolution de larves, etc., à l'abri des atteintes du gaz.

Elle aurait été remplacée, en Italie, où la lutte antimalarique est si brillamment organisée, par un procédé qui consisterait à répandre à la surface de l'eau des marais une poudre très légère (liège, etc.) imprégnée de cyanure qui agirait sur l'eau comme antiseptique liquide et sur la couche d'air avoisinant l'eau comme antiseptique gazeux (dégagement d'acide cyanhydrique). On détruirait ainsi les

larves et les insectes. Cette méthode aurait donné des résultats intéressants.

Dans une atmosphère confinée (étables), la cyanhydrisation des locaux permettra d'une façon rapide et totale la destruction des moustiques. Cette méthode a été utilisée en Italie et aux Etats-Unis pour détruire ici les anophèles du paludisme, là les *stegomya*, propagateurs de la fièvre jaune.

Elle est appliquée également dans les locaux des navires, soit dans les cales, soit dans les appartements, en vue de la destruction de tous les insectes qui peuvent s'y rencontrer. Elle peut rendre des services spéciaux dans le cas de navires venant de régions contaminées par la fièvre jaune; une légère cyanhydrisation peut détruire d'une façon absolue et rapide le *stegomya*.

B. *Insectes reposant sur les arbres fruitiers*.— Enfin, il faut envisager maintenant non plus les insectes ailés qui inoculent diverses affections à l'homme mais ceux, et leurs espèces sont innombrables, qui déterminent des maladies chez les arbres fruitiers, dans les fruits de nos vergers et dans les cultures potagères. Ce peuvent être des diptères, des hyménoptères, des lépidoptères, des coléoptères. Leur sensibilité à l'acide cyanhydrique est équivalente, ces espèces étant tuées en 10 minutes à 2 gr. 5 par mètre cube. Dans la pratique, le temps de contact devra être plus long.

Il y a là une application relativement récente et du plus haut intérêt.

Jusqu'ici, l'agriculture était complètement désarmée devant les insectes qui provoquaient des lésions dans les tissus de l'arbre ou qui venaient piquer la fleur ou le jeune fruit, compromettant ou détruisant la récolte, soit en faisant avorter les fruits, soit en les rendant « verreux », diminuant ainsi leur valeur marchande.

Des essais furent tentés au Canada, sur les pommiers, les poiriers et surtout dans le sud de l'Europe, en Espagne et en Italie, sur les orangers et les citronniers et accessoirement sur les oliviers.

Cette méthode a donné tant d'heureux résultats qu'elle tend à se généraliser de plus en plus dans tous les pays et, dans chacun d'eux, sur tous les arbres fruitiers particulièrement sensibles aux piqûres d'insectes. Apparemment, une récolte fruitière est sujette à beaucoup d'aléas: la température, l'humidité, les vents jouent un rôle considérable mais les insectes, en relation plus ou moins étroite avec ces facteurs, interviennent également pour très grande part. Supprimer cette cause, c'est évidemment stabiliser plus ou moins l'évolution de la vie des fruits; c'est assurer plus certainement une bonne récolte.

Nous verrons ultérieurement les appareils générateurs d'acide cyanhydrique, leur fonctionnement général, quelque soit le but à envisager.

Le procédé dans le cas des arbres fruitiers consiste à revêtir totalement l'arbre d'une tente en toile. Sous cette tente, on fait dégager l'acide cyanhydrique.

Il est nécessaire d'employer une dose suffisante pour détruire les insectes et d'autre part, assez faible pour ne pas altérer l'arbre surtout lorsque les opérations se font au printemps, au moment des jeunes pousses et de l'apparition des fleurs.

Actuellement, en Italie, on emploie de grandes tentes pouvant recevoir plusieurs orangers ou citronniers sous leurs couverts. Ainsi certaines ont jusqu'à 28 mètres de long, 18 mètres de large et 3 mètres de hauteur. Elles peuvent englober jusqu'à 30 arbres (orangers et citronniers).

Une équipe de 6 hommes est attachée à une de ces tentes : deux servent à le monter, à la placer sur les deux seuls piquets qui permettent de l'élever, deux halent sur les cordes pour tendre la toile, deux sont chargés du gazage des arbres. Des séries de tentes sont utilisées fonctionnant les unes à la suite des autres.

Le point le plus intéressant de cette question est la nature du tissu de ces tentes. Les tissus sont extrêmement légers, puisque deux hommes suffisent à les porter ! Ils sont semi-perméables dans toute leur étendue permettant à l'air extérieur de venir directement à travers la trame brasser le gaz toxique, rendre l'atmosphère cyanhydrisée très homogène et d'obtenir ainsi une répartition très égale du gaz et d'éviter des brûlures, chose impossible avec les autres tentes agissant comme vase clos.

L'acide cyanhydrique peu à peu s'élimine de lui-même après avoir agi, et lorsqu'on retire la tente, sa diffusion à l'extérieur a été telle que la manipulation peut se faire sans aucun danger et sans masque.

La quantité d'acide cyanhydrique est très variable, suivant les espèces de plantes qu'il ne faut pas altérer et suivant les espèces plus ou moins sensibles d'insectes à détruire.

Parfois, il est nécessaire de faire deux gazages à peu de temps d'intervalle ; il en est ainsi pour certains parasites de l'oranger. A la première opération, l'animal n'est que faiblement atteint, il ferme ses pores respiratoires : comme à l'air libre, par réflexe, il respire à nouveau ; s'il est brusquement replongé dans un atmosphère de gaz toxique, l'acide cyanhydrique peut pénétrer dans ses voies respiratoires un instant largement ouvertes et le tuer.

Les opérations se font généralement la nuit, à cause de la température plus fraîche, de l'absence de lumière et également, dans

certains cas, de la respiration plus faible de la plante, ce qui la rend moins sensible au gaz prussique.

Cependant, en prenant certaines précautions, on peut opérer durant toute l'année et même en pleine floraison et à toute heure.

D'une façon générale, on évite d'opérer en temps de pluie, parce que la perméabilité de la toile de tente se modifie, devient plus faible et peut compromettre le résultat des opérations.

Généralement, la durée des opérations varie de $\frac{1}{2}$ heure à 2 heures et demie de contact.

C'est même là, à notre avis, où la méthode de cyanhydrisation semble avoir le plus d'avenir car le champ des expériences est considérable, la méthode excellente dans ses résultats, et offrant un danger relativement minime dans son emploi.

Nous ne parlons pas de l'absolue inocuité des fruits puisque la cyanhydrisation porte sur les fleurs ou les fruits en formation.

La cyanhydrisation sous tente pourrait avoir une application intéressante : celle des huttes d'indigènes dans les pays chauds.

C. *Insectes parasitant des graines.* — D'innombrables espèces de graines sont parasitées. Traitées en proportion convenable, les insectes (insectes adultes, larves, œufs), sont détruits alors que le pouvoir générateur de ces graines est conservé intégral.

Cependant la méthode est assez délicate et les doses d'acide cyanhydrique à employer ainsi que le temps de contact varient avec chaque espèce de graine.

Dans le cas de graines semoulées, c'est-à-dire de farines, de semoules, de sons, etc., mises en sacs, il est nécessaire d'agir avec des étuves dans lesquelles on puisse faire le vide initial afin de faire pénétrer plus avant l'acide cyanhydrique dans l'intérieur de la masse.

L'acide cyanhydrique a rendu de grands services pour la destruction de certains parasites fort difficiles jusqu'à présent à tuer. Il en est ainsi pour le « ver rose », cause d'énormes ravages dans les balles de coton quelque soit leur pays d'origine (Chine, Indes, Egypte, Etats-Unis, Mexique, Perse, etc.). Les Etats-Unis qui importent chaque année des quantités formidables de coton, inquiets de cet état de choses y ont remédié en faisant installer dans les ports de New-York, de Boston et de San Francisco, des chambres de désinsection, vastes hangars clos dans lesquels les marchandises sont soumises à l'action de l'acide cyanhydrique ; les portes de ces immenses cellules s'ouvrent électriquement à distance. L'opération terminée, on fait le vide pour expulser l'air toxique et y substituer de l'air neuf.

D. *Insectes à la surface du sol ou dans le sol.* — Un nombre considérable d'insectes vivent à la surface du sol ou dans la profondeur causant dans les champs, dans les jardins potagers, des ravages

plus ou moins considérables. Ici ce sont les blés dévastés par les pyrales, les cacao par les acates, les cotonniers par des parasites divers, pour ne citer que quelques exemples ; par eux, les récoltes peuvent être endommagées.

Il semble difficile, dans bien des cas de traiter directement de petits arbustes, des plantes vertes, des légumes directement par l'émission de gaz cyanhydrique. Aussi, divers expérimentateurs ont eu recours à cette méthode ingénieuse de l'acide cyanhydrique incorporé à des poudres inertes. Opérant dans une atmosphère qui n'est pas parfaitement close, on peut obtenir cependant d'excellents résultats.

Dans certains cas, on a employé l'acide cyanhydrique en solution. C'est ainsi que les fourmillières sont bien détruites en faisant quatre trous par mètre carré, d'une profondeur de 30 centimètres environ, de 2 centimètres de diamètre environ (on peut utiliser à cet effet le plantoir des jardiniers), en y versant dans chacun 20 c³ d'une solution à 1 p. 1.000 d'acide cyanhydrique et on recouvre de terre. L'opération doit être faite de préférence le soir et si possible par temps couvert de façon à éviter l'évaporation.

L'acide cyanhydrique a été employé pour la destruction de larves de mouches dans les fumiers à la concentration de 0.2 d'acide cyanhydrique pour 100 en volume et une durée de contact de ½ heure.

Des expériences ont été faites également avec le cyanure de sodium : en arrosant 1 mètre cube de fumier avec 25 litres d'une solution contenant 65 gr. de cyanure de sodium.

E. *Insectes dans les locaux.* — 1° *Non parasites.* — Les blattes (cafards) sont considérés comme résistants à l'acide cyanhydrique et pour vaincre cette résistance il faut employer des doses doubles de celles qui sont nécessaires pour la destruction des rats.

A l'étranger, les auteurs emploient donc, les uns 5 gr. d'acide cyanhydrique (Etats-Unis), contre 2 gr. 50 et 2 gr. 25 pour les rats.

D'après nos expériences, nous avons noté lors de cyanhydrisation de cales, à 2 gr. 50 avec 1 heure de contact, contenant des rats et des cafards, tantôt placés en cages ouvertes, tantôt en cages recouvertes de toile imperméables plus ou moins épaisses, des différences de survie.

Certains auteurs ont prétendu qu'il y avait chez les blattes non pas mort réelle, mais seulement apparente. Nous avons constaté les mêmes faits. Cette immobilisation mimant la mort peut se maintenir pendant 24 heures. Ces faits sont à retenir en cas d'expertises. Toutefois, à la suite de cette intoxication profonde, la survie est généralement de courte durée et dans les cas où elle se maintient, il n'y a plus ponte chez les femelles. Ainsi finalement, il y a destruction de la

génération des insectes atteints. L'état de mort apparente permet en outre d'éliminer facilement les insectes par balayage, etc. des locaux qu'ils parasitaient et de les jeter au dehors (à la mer).

2° *Insectes parasites (Puces, poux, punaises)*. — Pour certains auteurs, les puces (*pulex*, *ceratophyllus*, etc.) seraient facilement tuées. Les punaises (*acanthia lectularia*, etc.) offriraient un peu plus de résistance. Les poux (*pediculus capitis*, *vestimenti*, *phtirius pubis*, *hematopinus suis*, etc.) encore davantage.

Dans les expériences rigoureuses de laboratoire, on arrive à la destruction complète, indistinctement de tous les parasites en 4 à 5 minutes avec 2 gr.5 d'acide cyanhydrique par mètre cube. Ces résultats sont obtenus sur tous les éléments quelle que soit leur nature (œufs, larves, nymphes, adultes).

Il semble bien d'après les expériences faites par divers auteurs que les lentes des poux (œufs) soient détruits plus rapidement que les adultes par l'acide cyanhydrique parce que les œufs présentent un opercule perforé donnant libre passage au gaz; l'insecte adulte, au contraire, peut, sous l'influence d'un reflexe, provoqué par le gaz, fermer ses stigmates et continuer à respirer plusieurs heures sur sa réserve antérieure d'air pur.

Ces faits sont extrêmement intéressants à noter; ils montrent la supériorité dans certains cas des gaz sur les antiseptiques liquides habituellement employés tels que le pétrole, le sublimé, etc.

Quoiqu'il en soit, ces doses paraissent nettement inférieures à celles qui sont nécessaires dans la pratique. La destruction des poux et des punaises demande une quantité d'acide cyanhydrique double, triple, ou même quadruple.

Les chiffres américains ci-dessous, de Creel et Faget, et déterminés par le service quarantenaire américain (V. plus loin) paraissent bien plus conformes à la réalité et ce sont ceux que nous conseillons d'employer dans la pratique.

Voici ce barème employé par le Service Quarantenaire aux Etats-Unis :

ANIMAUX	Onces NaCN par 1.000 pieds cubes	Grammes de HCN par mètre cube	Temps de contact
Moustiques.....	0.5	0.25	30 minutes
Punaises.....	5	2.5	1 heure
Poux.....	10	5	2 heures
Puces.....	2.5	1.25	30 minutes
Rats et souris..	5	2.5	2 heures
Cafards	10	5	2 heures

Rappelons que :

1 pied-cube = 0 m³ 028

1 once = 28 grammes

Donc 1 once NaCN par 1.000 pieds cubes = 1 gr. NaCN par m³ ou 0 gr. 5 HCN par m³
(28 gr.) » (28 m³)

A. — CYANHYDRISATION DES NAVIRES

Généralités de la méthode. — La cyanhydrisation des navires a pour but la destruction des rats et des insectes.

Les méfaits des rats, à bord, sont de deux ordres : ils s'attaquent aux matières alimentaires (graines, farines) et avalent, rongent et détruisent beaucoup de substances telles que lainages, peaux, cuirs, etc. ; de là des pertes considérables.

On admet que dans une ville comme Paris, la population murine est égale à la population humaine. Or, un rat mange plus du tiers de son poids de nourriture par jour ! Ils détruisent pour plus d'un milliard de marchandises en France chaque année !

En outre, ils transmettent, propagent diverses affections, soit directement, soit par l'intermédiaire des puces qui les parasitent : peste, fièvre ictéro-hémorragique, rage, trichinose, fièvre de sept jours, sodoku, etc.

A bord des navires, dans les cales, ils causent d'autre part de grandes dégradations matérielles et peuvent disséminer la peste en France, lorsque le navire arrive de pays lointains et contaminés.

Il est donc important de les détruire et d'après les conventions internationales, toutes les nations sont dans l'obligation d'opérer cette destruction à bord des navires contaminés ou suspects de peste.

Allant encore plus loin dans cette voie, la plupart des nations, « de proprio motu », opèrent cette destruction à l'arrivée de tout navire venant d'accomplir un voyage de quelque durée, ou régulièrement à des époques déterminées (tous les six mois par exemple), même si ces navires n'ont pas séjourné en des pays infectés.

La « dératisation » s'est opérée jusqu'à ces dernières années exclusivement à l'aide du soufre (combustion directe du soufre dans les cales, combustion dans des fours spéciaux, portés sur des chauflands et dont les vapeurs sont refoulées dans les cales, appareils à anhydride sulfureux, à anhydride sulfuro-sulfurique.

Récemment, des industriels ont utilisé la chloropicrine qui a donné d'excellents résultats pour tous les locaux qui peuvent être aisément ventilés.

Enfin, en s'inspirant des méthodes employées dans les autres pays, la France a autorisé, sous certaines conditions, en 1926, également l'emploi de l'acide cyanhydrique pour la dératisation et la désinsection des cales et des compartiments de navires.

L'acide cyanhydrique a déjà fait l'objet d'expériences sous le contrôle du Conseil Supérieur d'Hygiène en 1922 à la suite desquelles l'emploi de l'acide cyanhydrique pour la destruction des rats et des insectes à bord des navires fut très légitimement rejeté.

C'est que les conditions dans lesquelles se fabriquait extemporanément ce gaz et les moyens dont on disposait pour l'évacuer étaient si précaires que son emploi présentait de graves inconvénients.

Si on relève dans l'histoire tant d'accidents à l'actif de l'acide cyanhydrique, il faut reconnaître qu'ils se justifient pleinement et qu'il ne pouvait en être autrement avec les méthodes primitives employées.

Assurément, il ne faut méconnaître les dangers de l'acide cyanhydrique mais il ne faut pas les exagérer au point de repousser une méthode en tous points remarquable, par sa rapidité d'emploi et par suite le temps économisé à l'armement, son grand pouvoir de pénétration et de diffusion, la facilité de sa manipulation, l'absence d'attaque sur la plupart des corps.

Actuellement, toutes les grandes puissances du monde civilisé, Etats-Unis, Angleterre, Italie, Allemagne, Espagne, Hollande, tout aussi soucieuses que notre pays de la santé publique, emploient l'acide cyanhydrique gazeux et toutes reconnaissent dans maints rapports officiels et innombrables relations officieuses, dont nous avons tenu à connaître l'esprit, que ce procédé est aujourd'hui la méthode de choix et que, soigneusement appliquée, elle ne présente point de dangers.

Souvent les navires étrangers passant par notre pays désirent employer ce mode de désinsection et il serait naturel qu'ils puissent, le cas échéant, le faire appliquer.

C'est ce motif qui a déterminé le Conseil Supérieur d'Hygiène à faire la révision du procès de l'acide cyanhydrique.

Nous allons donc parler un peu longuement de cette question.

Les méthodes employées sont celles que nous avons relatées au début de ce chapitre. Actuellement, on utilise seulement les appareils générateurs, placés à l'extérieur des locaux.

Concentration du gaz. — La concentration de 2 gr. d'acide cyanhydrique par mètre cube est la dose adoptée en France pour détruire les rats. Le contact est de 1 heure. A cette concentration et à cette durée, la destruction est certaine.

En réalité, on peut obtenir les mêmes effets nocifs à des doses beaucoup plus faibles, 1 gr., 0 gr. 50 et pendant un temps plus court, 1/4 d'heure, 10 minutes et 5 minutes même. Mais ces résultats ne sont obtenus que dans les laboratoires, c'est-à-dire dans des cages de verre où les rats sont immédiatement et totalement entourés par les gaz toxiques. Dans les cales de navires, les circonstances peuvent être différentes ; les rats peuvent être cachés dans l'épaisseur de toiles, dans l'intérieur de sacs, dans des caisses où pénètre très difficilement le gaz : ils peuvent être le long de cloisons mal étanches laissant passer un peu d'air pur.

En outre, comme nous l'avons vu précédemment, la quantité d'acide cyanhydrique trouvée par l'analyse dans un local cyanhydrisé est toujours inférieure à celle qui théoriquement résulte des réactions produites.

Toutes ces considérations amènent à donner une dose plus forte et une durée de contact plus longue que celles qui seraient nécessaires si l'on opérait dans des conditions précises.

Les résultats obtenus avec l'acide cyanhydrique sont en tous points parfaits, bien supérieurs à ceux que l'on relève avec SO^2 . Des expériences faites à l'étranger dans des conditions rigoureusement identiques, tantôt avec l'acide cyanhydrique tantôt avec SO^2 , aux doses classiques employées donnent les résultats suivants :

La sulfuration de la superstructure est suivie d'une mortalité de 55 % chez les rats.

La cyanhydrisation de la superstructure est suivie d'une mortalité de 94 % chez les rats.

SO^2 en cales pleines = 64 %

HCN en cales pleines = 80 %

SO^2 en cales vides = 96 %

HCN en cales vides = 99 %

Des résultats identiques ont été obtenus dans les canots de sauvetage où souvent les rats s'abritent. La cyanhydrisation se fait parfaitement en recouvrant le canot d'une toile.

Les blattes qui infestent certains quartiers de navires sont plus résistants à l'acide cyanhydrique. Généralement, on emploie une dose double de celle utilisée pour les rats. Ainsi en Italie, emploie-

1 gr. 37 d'acide cyanhydrique pour détruire les rats et 2 gr. 75 pour les insectes en général.

Il y aurait peut-être intérêt à augmenter la dose employée actuellement en France de 2 gr. et à la mettre au moins à 4 gr. dans le cas où l'on désirerait obtenir une destruction totale des animaux (rats, cafards, punaises, etc.) et maintenir le contact au moins 1 heure.

Le Service des Etats-Nnis admet 2 gr. 5 d'acide cyanhydrique pour les rats avec 2 heures de contact et 5 gr. avec deux heures de contact pour les poux, blattes, etc.

La dératisation des cales des navires est une opération obligatoire dans le cas où le bateau est suspect de donner asile à des rats contaminés de peste. La cyanhydrisation n'a évidemment aucun effet sur le bacille de la peste contenu dans les organes du rat, mais en détruisant le rat et les puces qui le parasitent elle a pour effet d'enrayer les intermédiaires qui convoyent et transmettent le bacille de la peste de rat à rat et de rat à homme.

Or les puces sont assurément encore plus sensibles que les rats et la dose mortelle pourrait être abaissée à 1 gr. 25 d'acide cyanhydrique par mètre cube avec un contact de 30 minutes, soit une dose 2 fois plus faible que celle nécessitée pour la destruction des rats.

En employant la dose toxique pour les rats, on est certain du même fait, d'avoir tué les puces, et on a par l'examen des rongeurs un test plus facile à apprécier.

A fortiori, les moustiques doués d'une grande sensibilité à l'acide cyanhydrique seront tués à la dose de 0 gr. 25 de gaz par mètre cube avec un contact de 30 minutes. En cas d'épidémie de fièvre jaune, les *stegomya*, propagateurs de cette affection, pourront donc être facilement détruits à bord des navires, lors des opérations de dératisation.

De ces faits, il résulte que si l'on veut se conformer aux seules indications ministérielles, la cyanhydrisation à bord des navires ne devra porter que sur les rats (peste) et d'une façon absolument exceptionnelle sur les moustiques (fièvre jaune). La dose de 2 gr. par mètre cube avec 1 heure de contact est donc suffisante.

Si l'on veut détruire les blattes, pour une raison étrangère à la transmission des maladies (quoique ces insectes puissent propager la fièvre typhoïde par exemple), mais par motif de propreté, il faudra recourir, nous semble-t-il, à une opération spéciale comprenant 4 gr.

Cela a d'autant plus de raison d'être que l'habitat des blattes, est spécial, se trouvant surtout dans les lieux chauds et bien approvisionnés (chambres, salles à manger), plus rarement dans les cales. Il est dangereux et coûteux d'employer des masses énormes de

gaz dans les cales ; il est préférable de gazer les locaux suivant la nature de leurs parasites.

Voyons maintenant une opération totale de dératisation de cales d'un navire par l'acide cyanhydrique, c'est-à-dire une cyanhydrisation :

La durée d'une dératisation est relativement courte avec les générateurs actuels, en 10 minutes, on peut envoyer 2 kg d'acide cyanhydrique, à l'état gazeux, soit la quantité nécessaire pour dératiser une cale de 1.000 mètres cubes.

Le temps de contact sera de 1 heure environ.

Le temps d'aération sera de 1 heure environ.

En résumé, avec la préparation des cales, la vérification de l'étanchéité, la fermeture puis l'ouverture des panneaux, la constatation par les papiers réactifs et les animaux de l'évacuation du gaz, etc., une opération demande de 3 à 4 heures.

Les premières instructions autorisaient la cyanhydrisation des cales seulement. Actuellement, l'acide cyanhydrique peut être employé pour la totalité des locaux du navire (cales et aménagements : cabines, salles à manger, etc.). En outre, la cyanhydrisation est autorisée non seulement pour la destruction des rats mais encore pour tous les insectes du bord.

Les cales sont généralement cyanhydrisées à l'état vide. Dans ce cas, les doses d'acide cyanhydrique employées sont celles qui résultent de leur cubage. Mais dans certains cas, il est nécessaire d'opérer avant la déchargement.

Quelles sont alors les doses à employer ?

Certains auteurs ne tiennent pas compte du chargement et emploient les doses indiquées par le cubage des pièces.

D'autres auteurs diminuent la quantité d'acide cyanhydrique proportionnellement à l'espace occupé par les marchandises.

Ceci est logique si le fret est constitué par des caisses, etc., imperméables au gaz.

D'autres enfin, augmentent au contraire la quantité d'acide cyanhydrique parce que le fret est constitué par des marchandises poreuses : laines, cuirs, chiffons, graines, etc. On a utilisé à l'étranger des doses de 1.5, 2.50, 5 gr. 25 gr. d'acide cyanhydrique par mètre cube ! Il n'y a aucune règle à établir. Ce sont des cas d'espèces.

En ce qui concerne la literie (V. désinsection des vêtements) il est infiniment préférable de faire la désinsection à terre dans des étuves spéciales.

Instructions officielles

Voici les instructions officielles qui ont été établies à la suite d'un de nos rapports au Conseil Supérieur d'Hygiène :

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DU TRAVAIL, DE L'HYGIÈNE, DE L'ASSISTANCE
ET DE LA PRÉVOYANCE SOCIALE

INSTRUCTIONS
RELATIVES A L'EMPLOI
DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE
A BORD DES NAVIRES

ARTICLE PREMIER. — Dans le cas où la dératisation prescrite par l'autorité sanitaire, conformément aux règlements en vigueur, est faite au moyen de l'acide cyanhydrique, que cette dératisation soit faite en cales pleines ou vides, sur une partie ou la totalité du navire, elle donne lieu aux mesures suivantes :

ART. 2. — Toute cyanhydrisation sera faite sous le contrôle du service sanitaire des ports.

ART. 3. — Les autorités sanitaires, avant d'autoriser la cyanhydrisation, devront recevoir du commandant du navire ou de son représentant, la déclaration écrite suivante :

« Le soussigné (*qualité de l'officier du navire ou du représentant de la compagnie*) déclare, sous sa responsabilité, que, durant les opérations de cyanhydrisation effectuées sur ce navire, il n'existe à bord aucune personne, sauf les employés de l'entrepreneur de dératisation, les agents de la Santé chargés du contrôle, et le personnel strictement indispensable. »

ART. 4. — Le navire sera consigné pendant toute la durée des opérations. Une pancarte « Défense de monter à bord — Danger de mort » sera mise à l'entrée de la coupée.

ART. 5. — Aucun navire ne pourra se trouver directement sous le vent du navire cyanhydrisé.

ART. 6. — Les agents de la Santé s'assureront, d'autre part, avant d'autoriser la cyanhydrisation, que toutes les mesures ayant pour but d'assurer la sécurité des compartiments ont été prises par l'entrepreneur et lui signaleront au besoin, les points qui leur paraîtront défectueux.

ART. 7. — Les agents de la Santé devront placer, avant la cyanhydrisation, un ou plusieurs animaux témoins.

La quantité d'acide cyanhydrique à employer étant environ de 2 grammes par mètre cube, les agents de la Santé pourront, s'ils le jugent nécessaire, prélever des échantillons de la substance cyanhydrique en vue de les soumettre à l'analyse des laboratoires agréés par l'Etat.

ART. 8. — Les cales seront aérées mécaniquement par aspiration et refoulement d'air. L'aération naturelle prolongée sera autorisée par les services de Santé pour les navires désarmés.

ART. 9. — Dès que les agents de l'entrepreneur reconnaîtront que l'aération est suffisante, ils descendront dans les cales et locaux contigus, et sur leur déclaration qu'il n'existe plus aucun danger, les agents du service de Santé s'en assureront en introduisant des animaux sensibles au gaz et ne donneront la libre pratique que si ces animaux, après 30 minutes de séjour dans les cales et locaux contigus, auront été remontés sains et saufs.

ART. 10. — On utilisera également des papiers réactifs détecteurs d'acide cyanhydrique, papiers sensibles et fraîchement préparés.

ART. 11. — L'équipage ne couchera dans les postes cyanhydrisés que 24 heures après le début des opérations.

« Les mêmes instructions de contrôle et de surveillance sanitaires, applicables à la dératisation, sont observées pour la désinsectisation des aménagements et des cales des navires. En aucun cas une opération de cyanhydrisation ne peut être considérée comme une opération de désinfection. »

Conclusions adoptées par le Conseil supérieur d'Hygiène publique de France dans sa séance du 8 novembre 1926.

B. — CYANHYDRISATION DES LOCAUX A TERRE

Docks. Habitations. — Le gaz cyanhydrique a été utilisé pour détruire les animaux, rats, cancrelats, vers, etc., dans divers locaux à terre.

Les doses à employer, les appareils à utiliser, les proportions à suivre sont identiques à ceux que nous avons vus précédemment.

Cependant, il semble utile d'insister sur certains points :

Les locaux à cyanhydriser doivent, autant que faire se peut, être vides, c'est-à-dire que l'on cyanhydrisera de préférence les docks à une époque où ils sont dépourvus de marchandises, les appartements alors qu'ils seront complètement évacués et libres.

Souvent, ces conditions sont irréalisables. Dans ce cas, on retire seulement des locaux les substances qui peuvent retenir l'acide cyanhydrique, c'est-à-dire d'une part l'eau et les substances hydratées, d'autre part, les corps très poreux ou pouvant absorber l'acide cyanhydrique, tels que convertures de laine, etc.

Les locaux à cyanhydriser devront être isolés des locaux habités. Cette mesure doit être appliquée rigoureusement, faute de quoi, des accidents mortels peuvent survenir. L'isolement doit être absolu afin que le gaz toxique ne puisse agir sur les sujets habitant dans les locaux voisins.

Il s'ensuit que la cyanhydrisation de docks peut se faire généralement dans de bonnes conditions parce que ces locaux ne renferment point de lieux d'habitation et sont généralement éloignés des maisons habitées.

Cette méthode de dératisation des docks a donné d'excellents résultats. Il nous semble qu'il n'y ait point pour la destruction des rats, dans les silos, par exemple, renfermant des graines, un procédé aussi sûr et rapide.

A Venise, des silos remplis de céréales contenaient des rats pestueux ; on résolut de les détruire. Le bâtiment avait une capacité de 350.000 m³ et renfermait 250.000 quintaux. On employa 750 kg. de cyanure et 1.125 kg. d'acide sulfurique à raison de 2 gr. 5 par mètre cube. L'opération dura 1 heure en tout et fut couronnée de succès. Plus de 3 mois après, on ne trouva plus un rat mort ni vivant dans ces silos.

La chambre d'un appartement ne doit pas être traitée par l'acide cyanhydrique si les chambres voisines sont habitées, quelque soit l'étanchéité des cloisons.

L'histoire contient un nombre énorme de cas de mort survenus chez des personnes habitant les chambres voisines de celles que l'on avait cyanhydrisées.

Bien plus, un appartement, même dans sa totalité, ne peut être cyanhydrisé si les appartements voisins, supérieurs ou inférieurs sont encore habités.

Cette règle ne fut pas toujours observée et la cyanhydrisation fut souvent suivie de cas très graves d'intoxication.

En un mot, il faut cyanhydriser un local, vaste ou exigu, meublé ou non, totalement ou partiellement, que s'il est isolé et éloigné d'autres locaux habités.

Donc on cyanhydrisera des docks, des magasins d'habillement, des caves, des musées, des chalets, des pavillons, des hôtels particuliers, des maisons dans leur totalité.

On évitera de cyanhydriser une chambre d'hôtel, un appartement, une boutique contiguë à des appartements, etc. et cela d'une façon absolue.

Nous avons dit qu'il était très dangereux de se servir de gaz cyanhydrique dans un appartement dont l'étage supérieur ou inférieur est habité parce qu'il est impossible de s'assurer de l'étanchéité des cloisons, des murs, plafonds et planchers. L'acide cyanhydrique, très volatil, d'une densité voisine de celle de l'air peut passer dans le corps d'une cheminée et de là non pas être évacué à l'air libre (comme cela devrait être le cas si à un foyer correspondait une cheminée), mais dans une cheminée voisine et communicante les reflux de gaz d'un appartement dans un autre, d'un étage à l'autre sont, en effet, fréquents dans les vieux immeubles. En outre, beaucoup de cheminées anciennes présentent dans leurs tuyautages des craquelures, des fissures qui peuvent laisser diffuser les gaz lors de leur émission dans d'autres appartements, parfois même dans les maisons voisines.

Enfin, chose beaucoup plus grave, les cheminées d'une maison peuvent communiquer non seulement entre elles mais encore avec celles de maisons voisines. Ce cas de cheminées mitoyennes se rencontre dans les vieilles cités. Il ne suffit donc pas de faire évacuer la maison à cyanhydriser dans sa totalité mais encore de s'assurer que les cheminées sont parfaitement indépendantes.

Souvent, les murs sont également en mauvais état, ou altérés et les fissures, les trous qu'ils présentent sont masqués par des papiers ou tentures, cependant perméables au gaz.

A ces faits, on objectera que cyanhydriser seulement les locaux neufs est paradoxal puisque ce sont dans les vieux immeubles que les opérations sont utiles et qu'actuellement il n'existe aucun moyen supérieur à ce dernier pour détruire rapidement les parasites qui s'y trouvent.

Actuellement, il est loisible à chacun de cyanhydriser un local ; aucun règlement n'intervient. Cependant, les Municipalités peuvent

prendre un arrêté interdisant l'emploi de ce gaz pour la dératisation ou la désinsection des appartements.

Il nous semble que ce serait agir prudemment. Si la Municipalité ne s'y oppose pas, du moins devrait-elle obliger les personnes qui se servent d'acide prussique à se soumettre à des prescriptions rigoureuses.

Voici les mesures que l'on pourrait envisager :

Une pièce d'appartement est à cyanhydriser : les pièces contiguës sont à évacuer. Les pièces correspondantes des autres appartements supérieur et inférieur sont à évacuer. Les opérations ne se feront que le matin, rarement l'après-midi, et sous aucune condition, la nuit. Le propriétaire de la maison et ceux des maisons voisines, le cas échéant, seront prévenus 24 heures à l'avance de la désinsection. L'autorisation sera demandée au Bureau Municipal d'Hygiène 48 heures à l'avance en spécifiant, la rue, le lieu, le nombre de pièces, l'exposition, le voisinage, le nombre et la nature des cheminées, etc. Indiquer l'heure de l'opération.

Le Bureau d'Hygiène vérifiera les cheminées, les portes et fenêtres, les escaliers ; si la maison est trop ancienne, il fera évacuer la totalité de la maison ou refusera l'autorisation.

Il s'inquiétera de la direction des vents, du temps lourd ou léger, sec ou humide, etc., pouvant favoriser ou entraver la diffusion du gaz, pouvant rabattre l'acide cyanhydrique dans les cheminées, etc.

La désinsection aura lieu à l'heure dite, sinon on recommencera après avis. Elle se fera par l'entremise d'une Compagnie autorisée, responsable des opérations tant au point de vue de leur efficacité que des accidents pouvant survenir.

Tout accident survenu sera signalé et l'autorisation à la Compagnie de continuer à exercer son industrie sera retirée, le cas échéant.

Afin d'assurer l'étanchéité des chambres, on colera du papier imperméable aux jointures des fenêtres, des portes, cheminées, orifices d'aération, de façon à empêcher la diffusion du gaz, d'une part dans les locaux voisins, ce qui serait un danger et d'autre part, une perte se traduisant par une insuffisance dans les résultats.

Vérifier que tous les feux sont éteints.

Eviter la présence d'eau dans les locaux (baignoires, éviers, lavabos, etc.).

Retirer tous les liquides (vins, lait) qui ne sont pas dans des récipients bien fermés ou les aliments très hydratés (viandes, fruits) (V. plus loin).

Ouvrir les tiroirs, placards, pour que le gaz n'y puisse séjourner. Mettre les meubles au milieu de la pièce.

Les matelas, oreillers, couvertures seront, si possible, suspendus, isolés, pour être plus facilement cyanhydrisés.

Avant l'opération, fermer les locaux à clé. Coller de grandes pancartes rouges, indiquer la nature de la désinsection et le danger de mort.

Opérer la cyanhydrisation avec des appareils placés à l'extérieur des locaux.

Avoir des masques à sa disposition.

Ouvrir les pièces de l'extérieur.

Ne pénétrer dans les pièces qu'une heure au moins après l'opération.

Ne ressentir dans ces locaux aucune odeur de noyau de pêche, ne constater aucun virage des papiers réactifs.

L'aération doit se faire largement, librement, rapidement. Si toutes ces conditions ne sont pas remplies, la faciliter par des ventilateurs.

Si toutes ces conditions ne peuvent être remplies, renoncer à l'acide cyanhydrique.

La cyanhydrisation d'une chambre moyenne peut se faire en 10 minutes.

La durée d'action peut être de 1 heure.

La durée de ventilation sera de 4 heures.

Toutefois, laisser aérer la pièce toute la journée.

Ne l'occuper que le soir suivant. N'y coucher que le lendemain soir. Laisser, la première nuit, les fenêtres largement ouvertes.

Les matelas, oreillers, couvertures, ont été retirés sitôt après désinsection puis exposés à l'air chaud, puis à l'air libre, bien isolés, suspendus si possible, battus, brossés, de façon à expulser complètement, totalement l'acide cyanhydrique; si possible ne coucher dans cette literie que le lendemain.

Mais, et nous ne saurions trop insister sur ce point, la literie doit être, à moins d'impossibilité absolue, retirée des appartements et passée à la désinsection cyanhydrique dans des étuves affectées à cet usage, ce qui rendra l'opération plus efficace et réduira infiniment les dangers (V. plus loin).

C. — CYANHYDRISATION DES TRANSPORTS EN COMMUN

(Voitures, compartiments de chemins de fer, etc.)

L'acide cyanhydrique a été employé pour désinsecter des compartiments de chemins de fer dont le revêtement des banquettes (velours, lainages, crins, etc.) pouvait renfermer des parasites.

Les premières opérations ont été faites aux Indes pour détruire les punaises et surtout les puces, agents transmetteurs de diverses affections, dont la peste.

Nous avons les résultats obtenus ainsi par la « Great Indian Peninsular Railway ». Les résultats ont été bons.

De même, en Italie, diverses expériences ont été faites et l'acide cyanhydrique a donné d'excellents effets.

Cependant, il faut avoir présent à l'esprit que certains tissus dont les velours retiennent fortement l'acide cyanhydrique.

Diverses expériences ont été faites pour favoriser le dégagement résiduel du gaz.

La méthode par apiration (aspirateur électrique des poussières) a donné de bons résultats.

La circulation de la vapeur surchauffée dans les radiateurs, en élevant la température du compartiment, favorise l'exode du gaz.

Les deux méthodes réunies ont donné d'excellents effets.

L'acide cyanhydrique peut être employé, en lançant le gaz directement dans le wagon parasité, après l'avoir rendu le plus étanche possible.

Un second procédé consiste à placer le wagon tout entier dans un tunnel que l'on peut clore totalement à ses deux extrémités et qui sert d'étuve à l'acide cyanhydrique.

La ventilation peut se faire en faisant faire un tour de piste à grande vitesse, toutes fenêtres ouvertes, aux wagons cyanhydrisés et en employant, si cela est nécessaire, les procédés cités plus haut.

Cette méthode a été utilisée aux Etats-Unis pour désinsecter des wagons chargés de balles de coton contenant le « ver rose ». Le wagon est introduit dans un tunnel dont les portes se ferment et s'ouvrent électriquement à distance.

L'acide cyanhydrique a été employé pour la désinsection des voitures, omnibus, tramways, dans d'autres pays avec d'excellents résultats.

D. — CYANHYDRISATION DES VETEMENTS

Certains insectes adultes ou à l'état de larves jouissent d'une résistance remarquable à l'acide cyanhydrique. Il s'ensuit que pour les détruire, il faudra employer des doses massives ; cette résistance s'accroîtra encore du fait que les parasites seront entrés profondément dans l'intérieur de tissus, s'opposant à la pénétration des gaz. De là de graves inconvénients.

Les paillasses, constituées par de la paille, par du varech, du crin végétal, etc., absorbent l'acide cyanhydrique et le rendent len-

tement. Un coussin de paille désinsecté à 1 p. 100 d'acide cyanhydrique contenait encore 8 milligr. 8 dans 28 grammes de paille une heure $\frac{1}{2}$ après avoir été laissé au grand air, 2 milligr. 9, après 3 heures, et 1 milligr. 4 après 20 heures !

Les doses fortes d'acide cyanhydrique ne peuvent impunément être employées dans des chambre à coucher ; elles ne peuvent être également, en admettant même que l'air toxique puisse être totalement évacué du local, utilisées pour la literie parce que le gaz absorbé par les tissus (lainages, cotonnades) et les paillasse peut être retenu même après une aération profonde et ne se dégager que sous l'influence d'une température plus grande, élevant ainsi sa tension de vapeur. Il s'ensuit que l'acide cyanhydrique ne peut être employé sous cette forme.

Il faut recourir à une méthode spéciale dans laquelle l'acide cyanhydrique sera employé à des doses massives et envoyé sous pression. Après l'opération, l'évacuation devra être totale.

Pour ce faire, on aura recours à des chambres de cyanhydrisation analogues aux étuves à vapeur ou à froid.

Il nous semble qu'on pourrait utiliser des chambres semblables à celles dans lesquelles on opère la formolisation des vêtements, (chambres en ciment armé, avec portes étanches, tuyaux d'évacuation, prises d'air neuf, manettes indiquant la dépression et la surpression du gaz et l'appareil cyanhydrique placé à l'extérieur.

Les étuves à acide cyanhydrique ont été employées aux Etats-Unis, à la station Quarantenaire de New-York pour le déparasitage des vêtements des émigrants, en particulier pour détruire les poux et leurs œufs.

L'acide cyanhydrique (avec chlorure cyanogène) est émis à la dose de 72 à 143 gr. environ par mètre cube.

Le temps de contact est de 30 minutes.

Les opérations sont faites dans une étuve cubant 2 mètres cubes environ.

Après l'opération, les sacs individuels qui contiennent les vêtements, sont suspendus et exposés à l'action d'un courant d'air jusqu'à disparition totale de l'odeur d'acide cyanhydrique.

Les bagages sont laissés au contact du gaz pendant 1 heure. Ils sont remis aux intéressés non déballés ; ces derniers, généralement, ne les utilisent que 12 à 24 heures après la fumigation ; il semble qu'aucune aération spéciale ne soit nécessaire.

Lors d'expériences, on utilisa tour à tour dans les étuves de cyanhydrisation le vide de 65 c. d'Hg, au début de l'opération pour chasser l'air résiduel, puis la surpression de 7 kg. environ pour faire pénétrer le gaz cyanhydrique et enfin, après l'opération, un nouveau

vide de 65 c. d'Hg pour faire dégager le gaz restant. Ces deux dernières opérations, la surpression et le vide final paraissent superflus.

Il en est de même de l'élévation de température que dans certaines expériences on poussa jusqu'à 72° centigr. (température sèche) et qui ne conduisit point à des résultats beaucoup plus nets.

Tous ces facteurs ajoutés n'augmentaient pas le rendement de la désinsection dans des proportions intéressantes, mais par contre, ils compliquaient considérablement les opérations. Aussi la méthode fut-elle simplifiée aux stades indiqués précédemment.

Cette méthode est d'ailleurs utilisée aujourd'hui par d'autres pays et basée sur les mêmes principes. Les doses peuvent paraître formidable, mais comme nous le disions précédemment, si les vêtements sont dans des sacs empilés, il est nécessaire d'employer ces concentrations. Assurément, des doses infiniment plus faibles, 10 gr. dans des étuves où les vêtements sont peu tassés, 5 gr. et même 2 gr. 50 donnent encore, lors d'expériences de laboratoire, les mêmes résultats. Mais les conditions sont totalement différentes.

Rappelons que de toutes les substances qui entrent dans la composition des vêtements (laine, coton, soie artificielle, crin, etc.), la laine et le coton, et parmi ces derniers le « velours de coton » sont des substances très « poreuses » à l'acide cyanhydrique ; elles exigent donc ultérieurement une grande aération.

Afin de faciliter, dans les lazarets, l'épouillage, et d'agir rapidement, on désinsecte les vêtements et les bagages des émigrants pendant que ceux-ci sont épouillés (coupe de cheveux, douches, bains, etc.).

Cette méthode ne peut être appliquée sans danger si l'on utilise comme désinfectant l'acide cyanhydrique car les vêtements, immédiatement après leur sortie des étuves, ou même 1 heure après, risquent de contenir encore assez d'acide cyanhydrique pour intoxiquer celui qui s'en revêt.

Si l'on se trouve dans l'obligation d'agir vite, il faut alors avoir recours au vide de l'étuve après cyanhydrisation et séchage à air chaud constamment renouvelé.

E. — CYANHYDRISATION DES DENREES ALIMENTAIRES

Les aliments peuvent être compris dans une opération de cyanhydrisation soit parce qu'ils se trouvent par hasard dans les locaux où l'on opère une destruction de rats, d'insectes pathogènes (transmission de la peste, du choléra, de la fièvre jaune) soit parce qu'ils sont la proie d'animaux venant s'en saisir, s'en nourrir (farines, etc.),

soit encore parce qu'ils renferment dans leur intérieur des insectes parasites (charançons, vers de farines, de graines, etc.).

La cyanhydrisation des aliments entraîne une question fort importante : la nocivité ultérieure de ces aliments.

Elle peut être résolue si l'on connaît la teneur en eau des substances alimentaires. L'acide cyanhydrique est fort soluble ; donc tout corps très hydraté pourra de ce fait permettre la solubilisation d'une plus ou moins importante quantité de gaz.

En outre, évidemment, un fruit même très aqueux, ne dissolvera de l'acide cyanhydrique que si ce corps entre en contact direct avec le solvant. Par suite, tout aliment protégé naturellement par une membrane, une pellicule, une coque, ne laissera diffuser de l'acide cyanhydrique qu'autant que cette paroi sera elle-même perméable ou fissurée.

Enfin le gaz cyanhydrique n'agit généralement que dans les régions superficielles des aliments mis à son contact.

Ces points étant rappelés, il paraît alors superflu d'entrer dans de multiples détails.

La cyanhydrisation d'aliments riches en eau (légumes verts) laisse une proportion intense de ce corps dans ces légumes. Cette méthode semble donc à rejeter. D'ailleurs, pratiquement, son emploi n'a pas sa raison d'être.

Les fruits riches en eau, mandarines, oranges et principalement les bananes contiennent, après cyanhydrisation, un reliquat plus ou moins important d'acide prussique.

L'acide disparaît d'ailleurs spontanément lorsque ces fruits sont ensuite exposés à l'air libre pendant quelques heures.

Les substances riches en glucose (marmelade, sirop, miel) retiennent, d'après certains auteurs, de petites quantités d'acide cyanhydrique et seulement dans la couche superficielle.

Ces faits relevés par Lutrario paraissent en contradiction avec les expériences faites avec le glucose comme neutralisant (V. plus loin).

Les substances grasses, huiles, pannes de porcs, graisses de bœuf absorbent de l'acide cyanhydrique dans leur zone externe.

Dans les fruits secs, grains, raisins secs, noix, etc., l'acide cyanhydrique ne pénètre pas.

Dans les sacs de farines, l'action de l'acide cyanhydrique est toute superficielle : c'est là un avantage puisque l'aération de cette farine ou seulement de ce sac permettra l'élimination du gaz toxique. C'est d'autre part, un inconvénient parce que la désinsection est incomplète. Ainsi l'*hématopinus suis* n'est pas détruit lorsqu'il se trouve dans un sac de farine, à une profondeur supérieure à 5 ou 6 centimètres, quoique chimiquement, on puisse déceler encore des traces de gaz au centre même du sac.

Dans les ballots de thé en vrac, l'acide cyanhydrique pénètre en quantité sensible ; on constate jusqu'à 3 milligr. par 100 gr. ; le gaz persiste pendant plusieurs jours. Même après élimination complète, le thé est altéré et présente un goût désagréable.

Dans les ballots de tabac brut ou préparé, l'acide cyanhydrique pénètre aisément mais disparaît de même rapidement. On ne note aucune modification de l'arôme.

Le café absorbe, par son huile aromatique, de l'acide cyanhydrique. Cet acide disparaît assez vite. Cependant, le café conserve souvent un goût désagréable.

Le cacao, le chocolat absorbent de petites quantités d'acide cyanhydrique qui s'éliminent rapidement d'elles-mêmes, ne laissant généralement aucun mauvais goût.

Les œufs dont la paroi calcaire est perméable au gaz absorbent de l'acide cyanhydrique que l'on peut retrouver dans l'albumine.

La recherche, dans tous les cas précités, a été faite par les auteurs italiens (principalement Lutrario) soit à l'aide de réactifs colorés (réactif de Schönbein) soit par dilution des substances avec une solution faible d'acide tartrique et recherche de l'acide cyanhydrique dans le liquide de distillation (méthode de Liebig), soit par l'épreuve de l'injection directe chez des animaux des substances solubles ou après solubilisation, soit par l'odorat ou par le goût de ces aliments absorbés crus ou après cuisson.

En résumé :

Retiennent beaucoup d'acide cyanhydrique : les liquides (vins, lait, etc.), les fruits très aqueux, et les aliments tels que viandes, œufs, etc.

Retiennent un peu d'acide cyanhydrique : les huiles et corps gras divers.

Retiennent des traces d'acide cyanhydrique : les graines, farines, etc...

Sont altérés dans leur goût et leur arôme : le thé et le café.

Sont modifiés chimiquement : aucune substance sinon des corps glucosés (V. antidotes) qui neutralisent l'acide cyanhydrique.

Généralement l'aération des substances cyanhydrisées fait disparaître après 1 à 5 jours le gaz dans sa totalité ; dans les substances restées en magasin, sans aération spéciale, il n'y a plus d'acide cyanhydrique après 8 jours.

L'acide cyanhydrique a disparu en quantité suffisante pour qu'il ne soit plus nocif après 24 heures d'aération ; sa nocivité est encore plus réduite si l'aliment est absorbé cuit (farines pour le pain, œufs cuits, etc.).

L'acide cyanhydrique peut donc être employé avec succès pour les substances alimentaires. On arrive à détruire les parasites qui peuvent les infester sans nuire pour cela à leur arôme, leur goût, digestibilité, et sans aucunement les rendre toxiques. Et pourtant, dans la plupart des cas où ces opérations ont été faites, la quantité d'acide cyanhydrique était de 5 gr. par mètre cube.

Cette méthode a rendu d'inappréciables services. Elle est infiniment supérieure à celle qui utilise l'anhydride sulfureux laissant des traces très désagréables de ce corps dans les aliments.

III

LES GAZ D'ALARME ASSOCIES A L'ACIDE CYANHYDRIQUE

L'extrême toxicité de l'acide cyanhydrique jointe à l'absence d'odeur ou de tout autre caractère permettant par les sens de le déceler, ont fait rechercher un moyen de signaler sa présence même à des doses infimes. A cet effet, on a essayé de l'associer à des gaz moins toxiques par eux-mêmes, mais ayant une odeur extrêmement désagréable et prononcée ou provoquant un réflexe tel que le larmoiement, la toux, etc.

On a utilisé : le chlorure de cyanogène, les éthers méthyliques de l'acide cyano-carbonique, l'essence de mirbane, la chloropicrine.

1. *Le chlorure de cyanogène.* — Le chlorure de cyanogène est un corps extrait de la houille. Son prix de revient n'est pas très élevé.

On peut employer la formule suivante appliquée par le Service Quarantenaire des Etats-Unis.

	Onces pour 1.000	Grammes par mc ³
Cyanure de sodium.....	4	4
Chlorate de sodium.....	3	3
Talc.....	2	2
Ac. chlorhydrique commer.	17 liquides	16
Eau.....	34	33

1 once liquide = 29 c³ 57

1 once solide = 28 gr.

Le talc destiné à modérer la réaction est mélangé au chlorate de sodium ; il est additionné de cyanure. Le tout est mélangé puis mis dans un sac qu'on plonge dans l'acide dilué.

On obtient ainsi un mélange d'acide cyanhydrique et de chlorure de cyanogène en proportions moléculaires.

La préparation de ce mélange complexe est assez délicate.

Le chlorure de cyanogène à lui seul est aussi toxique que l'acide cyanhydrique. Il n'est pas explosif. Il est extrêmement lacrymogène.

Ce mélange est très toxique pour les rats et insectes.

La dose mortelle est de 0.9407, exprimée en milligrammes, par litre.

Il ne présente aucune action sur les étoffes, cuirs, caoutchouc.

Il ternit les métaux : il attaque nettement le nickel, détériore légèrement les peintures. Cette action paraît due au dégagement de chlore libre.

Son action sur les aliments est analogue à celle de l'acide cyanhydrique.

Depuis 1923, le règlement Quarantenaire des Etats-Unis autorise l'emploi du chlorure de cyanogène.

Actuellement, deux gaz sont autorisés pour la dératissage des navires : l'acide cyanhydrique pur et le mélange d'acide cyanhydrique et de chlorure de cyanogène.

2. *Chloracetophéine*. — Ce corps a été employé par le « Public Health Service » en mélange avec l'acide cyanhydrique.

La chloracetophéine est un dérivé des gaz de houille.

Dans le mélange, ce corps détecteur reste longtemps encore après que l'acide cyanhydrique a disparu.

2. *Nitrobenzène*. — Ce corps est employé dans certains cas en Italie comme gaz détecteur.

4. *Ventox*. — Le ventox préparé par l'industrie allemande est un mélange de formio-cyanure de méthyle (90 %) et de chloroformiate de méthyle (10 % environ) et peut-être d'un peu de phosgène.

Il est donc composé d'éthers méthyliques de l'acide cyanoformique et d'acide chloroformique. Il renferme 30 % d'acide cyanhydrique.

C'est un composé liquide, très volatil, toxique mais doué d'un fort pouvoir lacrymogène : à doses non toxiques, il est déjà lacrymogène ; cette action étant due principalement à l'éther de l'acide chloroformique. Mais ce dernier est plus volatil que l'éther de l'acide cyanoformique qui est le corps vraiment toxique et s'élimine plus rapidement, d'où danger et cas mortels cités nombreux.

En outre, le ventox produisait des lésions cutanées chez les désinfecteurs, spécialement sur les parties génitales.

On répand le liquide au moyen d'un arrosoir spécial qui le dissémine en fines particules.

La durée de contact est de 4 heures environ.
cyanhydrique.

Le ventox présente l'inconvénient d'être un corps assez coûteux.

5. *Cyclon*. — Le cyclon se rapproche du ventox dont l'éther dichlorocarbonique, c'est-à-dire le facteur lacrymogène est remplacé par un composé moins volatil et moins irritant.

Le cyclon est donc moins dangereux que le ventox.

6. *Cyclon* + *dichloroéthylène*. — Ce composé a été presque de suite abandonné.

7. *Cyclon B*. — Le ventox et le cyclon ont disparu, leur préparation étant interdite d'après le traité de Paix de Versailles ; ils sont remplacés aujourd'hui par le cyclon B, formé d'acide cyanhydrique pur additionné de 3 % de son volume d'une combinaison organique à base de chlore ou de brome du type de l'acétate de chloro-carbonyle.

Afin d'éviter une polymérisation, on ajoute un stabilisateur.

Il est employé sous forme de poudre (V. plus haut).

Le cyclon B est actuellement utilisé en Allemagne, en Hollande, aux Etats-Unis.

8. *Acide cyanhydrique* + *gaz moutarde* (sulfure d'éthyle dichloré). — Le brevet a été pris en Allemagne en 1920.

9. *Acide cyanhydrique* + *chloropicrine* (trichloro-nitrométhane). — Le brevet aurait été pris également en Allemagne.

IV

LES CORPS NEUTRALISANTS DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE

I. — APPLICATIONS POUR LES LOCAUX

L'acide cyanhydrique étant très toxique, on s'est efforcé de trouver un procédé de neutralisation de ses vapeurs dans les locaux soumis à son action afin qu'ils puissent être occupés sans danger après cyanhydrisation.

Actuellement, le seul procédé est l'aération des lieux, c'est-à-dire la diffusion, l'élimination spontanée ou provoquée par des ventilateurs, des aspirateurs, des refouleurs d'air, du gaz cyanhydrique. Cela exige un certain temps et est en outre imparfait, le gaz pouvant rester longtemps dans certains recoins difficilement accessibles à l'air neuf. Enfin ces vapeurs d'acide cyanhydrique que l'on élimine à l'extérieur ne sont point sans danger pour les personnes séjournant dans les environs immédiats.

Tous ces motifs militent en faveur des recherches de corps neutralisants.

Le problème d'ailleurs est difficile à résoudre ; il faut un neutralisant dont le coût soit peu élevé, non toxique, facilement maniable

à l'état liquide et à l'état de vapeur, de densité sensiblement équivalente à celle de l'acide cyanhydrique, enfin laissant avec ce corps un composé non toxique et facilement éliminable.

On a employé à cet effet l'ammoniaque et le formol.

Nous allons étudier ces deux procédés :

1° *Ammoniaque*. — L'ammoniaque a été utilisé pratiquement en Italie (Pulido). C'est là d'ailleurs un procédé fort coûteux. Aussi a-t-on eu recours à cette méthode après avoir retiré par aération spontanée ou mécanique la plus grande partie du gaz toxique. Ce n'est donc que sur l'acide cyanhydrique résiduel que l'on opère.

Il se forme du cyanure d'ammonium, gaz encore très toxique. Il se rassemble au fond du local par suite de sa volatilité moins grande, avantage ou inconvénient suivant les cas.

En réalité, ce n'est pas une méthode pratique.

2° *Formol*. — On a employé avec plus de succès (Docteur Martinez Roca) l'aldéhyde formique.

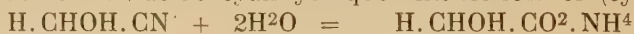
L'acide cyanhydrique donne avec les aldéhydes des nitriles alcoolique qui, saponifiés, produisent un sel ammoniacal d'acide-alcool.

Le formol ou méthanal est employé comme aldéhyde ; d'autre part, l'action simultanée des vapeurs d'éthanol et d'eau est utilisée comme agent saponifiant.

Les réactions sont :



Aldéhyde form. + acide cyanhydrique = nitrilo-formol (cyanhydrine)



Ce procédé est entré dans la pratique. Il offrirait la supériorité sur l'aération naturelle de neutraliser « in situ » l'action nocive de l'acide cyanhydrique ; par suite il permettrait de pouvoir occuper les locaux sitôt cette neutralisation effectuée. Il en résulterait une récupération rapide du local fumigé et une grande sécurité de l'habitabilité. En outre, il jouirait de cet avantage qu'ayant une odeur très désagréable et provoquant des réactions intenses (larmolement, toux, etc.) il indiquerait, en admettant qu'il y fût mis en excès, que la ventilation a été défectueuse.

Si l'on utilise le permanganate de potasse pour faire dégager le formol, on obtient en outre la réaction suivante :



Permanganate de potasse + aldéhyde formique = bioxyde de manganèse + oxyde de potassium + acide formique.

La proportion d'acide formique par rapport à l'aldéhyde formique est en poids de 2.7 %.

Le permanganate de potasse en réagissant sur une solution d'aldéhyde formique (formol de commerce) produit de la chaleur (réaction exothermique) ce qui a pour effet le dégagement de l'aldéhyde formique, l'oxydation d'une partie de l'aldéhyde formique (acide formique) et enfin et surtout la neutralisation de l'acide cyanhydrique.

On peut employer 62 gr. 5 de MnO_4K par litre pour 1 litre de solution de formol de commerce à 40 %, soit 400 gr. d'aldéhyde formique.

L'utilisation du permanganate de potasse est d'ailleurs à cet effet défectueux parce qu'onéreux. Quoiqu'il en soit, pratiquement, la neutralisation de l'acide cyanhydrique par le formol n'est jamais exacte : à la fin des opérations, on trouve d'une part de la cyanhydrine et de l'acide formique, d'autre part du formol mis en excès et de l'acide cyanhydrique mis en excès.

Seul un énergique brassage pourrait supprimer l'acide cyanhydrique résiduel, et un dosage rigoureux des réactifs le formol en excès.

L'aldéhyde formique se dégage d'appareils généralement semblables à ceux employés pour l'acide cyanhydrique.

Pratiquement, l'aldéhyde formique neutralise l'acide cyanhydrique à poids sensiblement égaux : on emploiera 100 gr. de formol du commerce à 40 % pour neutraliser 40 gr. d'acide cyanhydrique.

A 1 moléc. (30 gr.) HCHO correspond 1 moléc. (27 gr.) HCN .

A 2 moléc. MnO_4K ($2 \times 158 = 316$) correspondent 2 moléc. HCHO oxydé ($2 \times 30 = 60$) transformé en HCOOH .

Si donc on emploie 1 kg de solution de formol à 40 % soit 400 gr. d'aldéhyde formique, il y a perte sous l'influence du permanganate de 11 gr. d'aldéhyde formique = $11/400 = 2.7 \%$.

Le temps de contact pour la neutralisation est de $\frac{1}{2}$ heure. Après ce laps de temps, si l'on descend dans les cales, on peut y séjourner quelques minutes sans masque mais on éprouve des picotements dans les yeux (dus à l'acide et l'aldéhyde formiques).

Les papiers réactifs à la benzidine virent, mais cette indication est sans valeur puisqu'ils sont également sensibles à l'acide cyanhydrique et à la cyanhydrine. Ils doivent être remplacés par le papier de Guignard, insensible à ce dernier corps.

Nous ignorons la toxicité de la cyanhydrine qui paraît en tous cas, d'après ce que nous avons constaté, infiniment moins dangereuse que l'acide cyanhydrique.

Toutefois, si l'on descend des animaux dans des cales, ainsi neutralisées pendant 30 minutes, et qu'on referme sur eux les panneaux ils sont intoxiqués. Par contre, si on laisse les cales ouvertes, afin qu'elles puissent s'aérer librement pendant 4 heures après la neutralisation, des animaux descendus dans ces cales peuvent y passer la nuit sans danger, tous panneaux fermés.

En somme, la neutralisation de l'acide cyanhydrique par le formol est un procédé théoriquement bon, mais pratiquement ne donnant pas d'excellents résultats. Nous sommes moins optimistes que certains auteurs étrangers (Italie et Espagne) qui l'emploient avec succès.

Cette méthode ne paraît être qu'un stade excellent entre le gazage d'un local et son aération consécutive. L'habitabilité des locaux ne pourra être décidée qu'après l'examen des animaux témoins comme l'indiquent les prescriptions ministérielles générales relatives à l'acide cyanhydrique.

Certains avaient pensé à utiliser le formol non seulement à doses neutralisant l'acide cyanhydrique mais légèrement supérieures de façon à obtenir du même coup et la neutralisation du gaz prussique et également un effet bactéricide. Nous avons eu l'occasion de contrôler à ce sujet des expériences. L'excès d'aldéhyde formique était de 2 gr. 5 par mètre cube. La durée de contact de ce corps neutralisant et bactéricide fut de 1 h. Des bandelettes de papier imbibées de cultures microbiennes diverses, les unes sèches, les autres encore très légèrement humides, cultivèrent dans les mêmes conditions que les témoins, ce qui était d'ailleurs à prévoir, le formol ne pouvant agir efficacement avec des doses si faibles et une durée de contact si restreinte.

On a prétendu que la cyanhydrine était un corps bactéricide; des expériences seraient à faire pour vérifier ce point.

II. — APPLICATIONS CHEZ L'HOMME

Antidotes. — La très grande toxicité de l'acide cyanhydrique fut la cause de maints travaux ayant pour but de neutraliser « in vivo » l'action de ce corps.

Il est évident que l'inhalation d'une quantité massive d'acide cyanhydrique sera suivie si rapidement de l'effet mortel qu'il est impossible d'agir utilement dans le laps de temps si court qui sépare la cause de l'effet.

Mais dans une infinité de cas, les effets de l'intoxication sont moins brutaux et le médecin a le temps nécessaire d'agir.

Mais y a-t-il une substance qui neutralise l'acide cyanhydrique dans l'organisme ?

Il est évident qu'« in vitro », il y a divers corps qui, avec l'acide cyanhydrique, forment des composés non toxiques. Mais ils ne peuvent pour telle ou telle raison (précipité, etc.) être utilement employés.

Le nombre des corps essayés jusqu'à ce jour est considérable. Il n'en a été retenu que quelques-uns qui paraissent avoir donné quelques résultats intéressants.

Naturellement, ils étaient employés conjointement avec les soins généraux donnés en pareils cas. Le malade est étendu. On essaie de le ranimer par des effusions froides sur la tête, par des inhalations d'oxygène, par des piqûres d'éther, de caféine ou d'huile camphrée. Ces médicaments stimulants paraissent avoir leur raison d'être dans une intoxication se traduisant par des phénomènes d'hypotension et d'hypothermie.

On stimule la respiration en ajoutant à l'oxygène que l'on fait inhaler 5 % de CO². Des appareils spéciaux ont été, à cet effet, préconisés (Hendersen et Haggard).

Cependant quelques auteurs avaient employé avec succès les anesthésiques à faible dose et en particulier le chloral.

1. *Eau oxygénée.* — On fait absorber au malade 1 cuillerée à café d'une solution d'eau oxygénée à 12 volumes diluée dans 100 gr. d'eau. On emploie parfois des solutions à 30 %. L'acide cyanhydrique se transforme en oxamide, non toxique.

On emploie également (dans les districts anglais, au Transwaal) l'eau oxygénée en injections sous-cutanées (solution à 3 %).

Il ne semble point d'après certains documents, entre autres d'après le Rapport de la Commission de la « Chemical Metallurgical and Mining Society of South Africa » que les résultats soient favorables.

2. *Sels métalliques.* — Heymans et Meurice ont montré que les effets toxiques des composés du cyanogène, sauf le benzonitrile, sont neutralisés par certains sels métalliques (tels que le nitrate de cobalt, le nitrate de nickel, le sulfate de cuivre et enfin le sulfate ferreux). L'explication de cette neutralisation reste à trouver.

Il n'empêche que les injections sous cutanées de ces corps sont suivies de bons effets.

3. *Hyposulfite de soude.* — L'hyposulfite de soude a été préconisé. Il semble qu'il agisse bien dans certains cas. On l'emploie en injections sous-cutanées en solution à 5 %. On peut injecter jusqu'à 100 c³ (Fuhner).

4. *Ammoniaque.* — L'ammoniaque agirait également bien (Pulido).

Des expériences ont été faites sur des cobayes cyanhydrisés gravement puis traités par l'ammoniaque en inhalation et cela avec plein succès.

L'ammoniaque agirait en neutralisant la fonction acide de l'acide cyanhydrique.

Mais théoriquement, l'ammoniaque forme avec l'acide cyanhydrique du cyanure d'ammonium, lui-même toxique.

L'ammoniaque en irritant la muqueuse pituitaire provoquerait des reflexes respiratoires se traduisant par des mouvements plus rapides, plus amples ; cette neutralisation a pour effet d'éliminer plus vite, plus intensément l'acide cyanhydrique.

Il s'ensuit que si l'on fait jouer au reflexe pulmonaire le rôle principal, toute substance irritante pourra donner les mêmes effets que l'ammoniaque. Il en serait ainsi avec l'acide chlorhydrique.

5. *Chlore*. — On a préconisé également l'inhalation de chlore à très faible dose. Mais le chlorure de cyanogène formé théoriquement est lui-même un produit extrêmement toxique.

6. *Glucose*. — Nous avons fait diverses expériences en vue de rechercher si l'acide cyanhydrique absorbé à l'état gazeux pouvait être neutralisé par l'organisme d'animaux soumis préalablement à un traitement glucosé.

Ces travaux découlent directement des recherches antérieurement faites par divers auteurs.

En effet, vers 1830, Winkler a montré que l'acide cyanhydrique pouvait se combiner aux aldéhydes et aux cétones en donnant des cyanhydrines (nitrines des oxyacides 1-2).

En 1885, Kiliani appliqua cette réaction aux sucres réducteurs (glucose, etc.), réaction qui porte aujourd'hui son nom.

En 1920, J. Bougault et J. Perrier prouvèrent par d'intéressantes expériences la destruction des cyanures par le miel. Ils vérifièrent ce phénomène d'une part *in vitro*, à l'aide d'une série de dosages successifs et, d'autre part, *in vivo*, en donnant impunément à des cobayes des solutions melliques préalablement additionnées de cyanure.

Enfin, en 1926, L. de Saint-Raf constata que les vitesses de neutralisation des cyanures par le glucose pouvaient être, dans certaines conditions, très rapides.

Voici le résumé de nos expériences :

Dans une cellule de 1 mètre cube de capacité, nous avons mis des lapins de 2 kilogrammes environ, puis nous avons fait dégager dans cette atmosphère de l'acide cyanhydrique à raison de 2 grammes environ par mètre cube : en l'espace de quelques minutes, les ani-

maux, après quelques convulsions, tombaient dans le coma et mouraient.

Nous avons répété la même expérience, mais en ayant eu soin, avant de mettre les lapins dans l'atmosphère d'acide cyanhydrique, de leur administrer une solution de glucose. Les animaux, pendant les premières minutes, paraissaient souffrants, abattus, ils respiraient difficilement et lentement, puis, petit à petit, réagissaient ; leur respiration reprenait bientôt une allure normale, et ils pouvaient rester impunément une heure dans une telle atmosphère. Sortis de la cellule, ils continuaient les jours suivants à se maintenir en parfait état.

Les solutions de glucose étaient à 10 p. 100, c'est-à-dire faites suivant les doses employées en injections hypertoniques intra-veineuses chez l'homme. 100 cent. cubes de ce liquide étaient injectés, à raison de 20 cent. cubes dans les veines, et 80 cent. cubes dans le péritoine, ou mieux encore 40 cent. cubes dans les veines et 60 cent. cubes dans le péritoine. Dans d'autres cas, 100 cent. cubes d'une solution à 20 p. 100 étaient administrés *per os* (en deux fois) à l'aide d'une petite sonde. Les injections étaient faites une à deux heures avant la cyanhydrisation. Les temps de contact furent de une heure. Nous avons pris cette dose et cette période parce que la dératisation par l'acide cyanhydrique à bord des navires se fait à raison de 2 grammes environ par mètre cube avec un contact de une heure, et qu'après un tel temps, d'après un ensemble général de recherches, tout animal ou insecte est détruit.

L'acide cyanhydrique était dégagé dans la cellule par un appareil extérieur dans lequel on faisait réagir de l'acide sulfurique sur du cyanure de sodium.

Les dosages ont été faits par M. Karl, de la Faculté des Sciences, suivant la méthode de Denigès.

Il était intéressant de connaître ce que devenait l'acide cyanhydrique de l'atmosphère de la cellule dans laquelle survivaient ainsi les animaux.

Les dosages ont montré que de l'acide cyanhydrique était absorbé et neutralisé par l'animal. Les doses ainsi absorbées étaient dans certains cas très élevées.

Voici un lapin ayant reçu, partie dans les veines, partie dans le péritoine, 100 cent. cubes d'une solution de glucose à 10 p. 100. Une heure après il est mis dans une atmosphère contenant 2 gr. 46 p. 1.000 d'acide cyanhydrique. Après une heure de contact, le dosage indique 1 gr. 78 d'acide cyanhydrique par mètre cube dans l'atmosphère ; il a donc absorbé théoriquement 0 gr. 68 de gaz toxique.

Nous disons « théoriquement », parce qu'une partie de l'acide cyanhydrique peut avoir été retenue par les parois de la cellule, la

fourrure de l'animal, etc. En voici la vérification : on répète la même expérience sur un animal ordinaire témoin. Il meurt après quelques minutes et est laissé dans la cellule ; le dosage fait immédiatement après l'émission du gaz indique 2 gr. 48 et une heure après 2 gr. 46 d'acide cyanhydrique ; la différence est donc 0 gr. 02 par mètre cube.

De ces faits on peut conclure que, lors de la première expérience, la quantité d'acide cyanhydrique absorbée par l'animal était probablement dans les environs de 0 gr. 66, soit plus de 10 fois la dose mortelle, prise massivement, pour un homme adulte (0 gr. 05) infiniment moins sensible d'ailleurs que les petits animaux.

Dans les expériences où l'on employait la méthode par ingestion, nous avons trouvé des chiffres plus faibles, 0 gr. 32, indiquant une période réactionnelle plus lente.

De ces faits, nous pouvons en déduire que les belles expériences faites *in vitro* par Winkler, Kiliani, Bougault et Perrier sont réalisables *in vivo*, ce que d'ailleurs une tentative d'empoisonnement, aujourd'hui historique, permettait d'entrevoir.

Heymans et Sœnen, dans de très intéressantes expériences, ont repris cette étude ; malheureusement ils omettent d'indiquer les doses d'acide cyanhydrique employées ; la divergence dans les résultats n'est donc pas nettement mise en évidence.

En résumé, l'acide cyanhydrique peut être neutralisé rapidement chez l'animal par du glucose pris antérieurement par voie intra-veineuse, intra-péritonéale ou plus simplement mais plus lentement par ingestion.

Il y a une période initiale, réactionnelle, critique, après laquelle l'animal paraît immunisé. L'acide cyanhydrique est neutralisé, donc absorbé à des doses infiniment supérieures à celles qui sont mortelles pour un sujet normal.

Ces faits nous ont paru assez curieux pour que nous nous soyons permis de les citer. Ils peuvent être le sujet d'études intéressantes de la part des physiologistes, des biochimistes, des toxicologues et des médecins qui pourront par ce moyen étudier l'accoutumance rapide à certains poisons, leur neutralisation *in vivo*, l'hypo-sensibilité, voire même l'indifférence de certains sujets à ces corps (hyperglycémiques) et de la part des hygiénistes qui trouveront là une méthode de prophylaxie pour les ouvriers se trouvant en contact journalier avec des vapeurs d'acide cyanhydrique ou employés dans les industries utilisant les cyanures (industries du nickelage, argenture, traitement des métaux précieux par cyanuration, etc.).

De Saint-Rat se basant sur la neutralisation du cyanure par le glucose a prouvé que l'échec d'un attentat célèbre était inévitable (cas de Raspoutine auquel, dans un banquet, on offrit du vin de Porto et des gâteaux à la crème, l'un et l'autre cyanurés).

L'auteur prend du vin de Porto titrant 19° et contenant 85 gr. par litre de sucre réducteur, exprimé en glucose. A 250 c³ de ce vin, il ajoute 5 gr. de cyanure de potassium cristallisé qu'il titre de suite après dissolution par la méthode de Denigès, puis d'heure en heure. Après 35 minutes de contact, 35 % du cyanure est combiné. Après 2 h. 35 de contact, ce chiffre est porté à 70 %.

Dans le cas de Raspoutine, d'après l'histoire, le vin fut cyanuré deux et trois heures avant d'être présenté, temps suffisant pour que la combinaison fut totale, et la quantité de cyanure fut certainement inférieure à 20 gr. par litre, dose qui l'eût rendu imbuvable.

Etudiant plus à fond la question, de Saint-Rat détermine l'influence de l'alcool sur la vitesse de réaction.

Il opère comme dans le cas précédent mais sur un vin débarrassé de sa fraction alcool par distillation, et comme dans le cas précédent également, la combinaison du cyanure avec le sucre réducteur est rapide. Toutefois, après 24 heures de contact, la réaction n'est pas achevée.

L'alcool semble donc favoriser la formation de l'acide gluco-heptonique.

L'auteur fait une troisième série d'expériences afin de déterminer la vitesse de neutralisation du début entre le glucose et le cyanure. En agissant avec une solution de cyanure de potassium dont 10 c³ correspondent à 9 c³ 7 de nitrate d'argent ammoniacal, et en ajoutant 50 c³ de cette solution à 50 c³ de vin, il remarque qu'après un contact de 20 minutes seulement, 50 % du cyanure est détruit.

Enfin dans une dernière expérience, il montre que dans la crème rose, faite suivant la méthode russe (dans laquelle il entre du lait, du sucre cristallisé, du jus de citron, etc.) et cyanurée, le lait apporte le sucre réducteur (lactose), le jus de citron le facteur qui hydrolyse une partie du sucre cristallisé (saccharose). Donc, comme dans le cas précédent, le cyanure est neutralisé par ces corps.

Ces recherches sur le pouvoir neutralisant du glucose et de l'acide cyanhydrique sont extrêmement intéressantes tant « in vitro » qu'« in vivo » et nous ont incité, M. de Saint-Rat et nous, à poursuivre ultérieurement cette étude.

8. *Insuline*. — Divers auteurs ont envisagé l'insuline comme capable de neutraliser dans l'organisme animal l'action de l'acide cyanhydrique.

Ogata considère l'acide cyanhydrique non pas comme un agent oxydant mais au contraire comme capable d'inhiber le pouvoir oxydant des cellules.

Geppert confirme les idées d'Ogata, montre que les cellules cyanhydrisées perdent la propriété d'absorber l'oxygène et meurent par « étouffement ».

Grevenstuk et Laqueur démontrent d'autre part, le rôle accélérateur de l'insuline dans les phénomènes d'oxydation ; elle permet en effet au glucose libre de se combiner aux acides sebaciques, à l'acétone, à l'acide phosphorique des tissus, de donner naissance à des corps, d'une part, facilement oxydables, et d'autre part, servant de base à la formation de glycogène et de composés graisseux.

Donc, il semble qu'il y ait action contraire entre l'acide cyanhydrique et l'insuline.

De là vint l'idée à Szolnoki (de Budapest) de les employer comme antidotes. Voici le résumé de ses expériences :

Un lapin de 1 k. 600 reçoit sous la peau, d'une part une injection d'insuline (25 unités insuline Welcome) et d'autre part 0 milligr. 8 d'acide cyanhydrique par kilogr. Le sucre sanguin diminue mais le minimum (0.098 %) fut deux fois plus élevé qu'après une injection seule d'insuline (donc sans cyanure).

Un lapin de 1 kg. 400 reçoit, après 24 heures de jeûne, en injection sous-cutanée 20 unités d'insuline Welcome puis, 1 heure après, 2 milligra. 3 d'acide cyanhydrique (solution à 0.4 % de cyanure de potassium). Enfin trois heures après, 20 c³ d'une solution de glucose à 20 %. Le lendemain matin, l'animal après plusieurs phases d'aggravation et d'amélioration reçoit une nouvelle injection d'insuline (10 unités Welcome). Il meurt finalement 28 heures après l'injection de cyanure de potassium.

Il y a donc eu évidemment un long retard dans la mort.

Szolnoki en conclut que les injections intra-veineuses d'insuline peuvent être employées comme « ultima ratio » dans les cas graves d'intoxication cyanurée, de même qu'en l'emploie pour les cas de coma diabétique concurremment aux injections de glucose.

Rosenberg admet également l'effet oxydant de l'insuline prouvé par les expériences de Ahlgren, de Buchner et de Grafe, basées sur les méthodes de Thunberg, au lieu de méthylène et sur celle de l'analyse des gaz. Il n'admet pas par contre, les secondes expériences de Grafe visant ce pouvoir oxydant de l'insuline pure, qu'il attribue, lors de ses premiers travaux, à des impuretés du produit.

Rosenberg et Carl Hamburger font les expériences décisives suivantes :

1 lapin de 1 kg. 700 reçoit dans les veines une injection de 25 unités d'insuline (insuline Schering). Pour éviter la réaction hypoglycémique de cette forte dose, on injecte en même temps 5 c³ d'une solution de glucose à 5 %.

Cinq minutes après cette double injection, on inocule très lentement dans les veines une solution à 2 % de cyanure de potassium jusqu'à la production de phénomènes réactionnels. Ces derniers se manifestent à 0.4 centimètre cube : l'animal pousse un cri, se débat,

a des convulsions, respire superficiellement. Après 10 minutes, l'animal revient complètement à lui.

Huit jours après cette expérience, on reprend ce même animal, en parfait état de santé, on refait la même expérience, mais en supprimant l'insuline, c'est-à-dire qu'on lui inocule dans les veines 5 c³ d'une solution de glucose à 50 % et cinq minutes après cette injection, on lui fait une inoculation intra-veineuse de 0 c³ 4 d'une solution à 2 % de cyanure de potassium correspondant à 0 gr. 009 de cyanure de potassium.

L'animal pousse un cri, a des crampes, des soubresauts. 20 secondes après l'injection, il meurt.

On refait sur un nouveau lapin la même expérience, on obtient les mêmes résultats.

Rosenberg en conclut que des intoxications passagères de cyanure qui seraient souvent mortelles au bout de quelques secondes peuvent être atténuées par l'insuline (insuline Schering qui en 1925 contenait encore une composante oxydante).

Il y aurait également lieu de procéder à des expériences chez les végétaux qui donneraient des résultats certainement intéressants.

L'acide cyanhydrique qui se développe dans certaines cellules sous l'action d'hydratation des glucosides, est rapidement détruit par la présence voisine de glucose, si bien que ces corps peuvent l'un et l'autre disparaître pour donner naissance à un produit secondaire. Cela expliquerait les résultats négatifs et difficilement interprétés des recherches d'acide cyanhydrique dans des graines à glucosides cyanhydriques, expédiées de pays lointains et qui, à l'arrivée avaient perdu leurs propriétés.

Cette étude est extrêmement intéressante au point de vue théorique et des résultats très curieux sont en perspective.

L'acide cyanhydrique étant toxique, pour les insectes et les tissus végétaux, l'idée est venue à des esprits ingénieux, soit de diminuer la résistance des insectes à ce gaz, soit d'augmenter cette même résistance chez le végétal.

C'est dans cette dernière voie, que des expériences ont lieu, basées sur la neutralisation de l'acide cyanhydrique par le glucose. En sélectionnant diverses plantes en opérant sur celles dont les tissus sont plus aptes à contenir du glucose, on parvient à rendre plus réfractaires à l'acide cyanhydrique les sujets ainsi immunisés. Des essais se feraient actuellement en Californie dans les centres d'études des orangers et citronniers.

Conclusions

L'acide cyanhydrique est un corps extrêmement toxique pour l'homme. Mais en se conformant strictement à certaines règles, on peut parfaitement l'employer sans aucun danger.

On pourra alors utiliser sa toxicité qui est également très prononcée pour les animaux.

Ainsi asservi, l'acide cyanhydrique pourra rendre d'inappréciables services à l'homme et l'aider à combattre les animaux qui sont ses ennemis, soit en lui causant des dégâts matériels considérables soit en provoquant des maladies redoutables.

On emploie l'acide cyanhydrique tantôt sous la forme liquide (acide cyanhydrique pur), tantôt sous forme de gaz, tantôt sous forme de liquide imbibant un corps spongieux inerte.

La forme gazeuse à laquelle se résument finalement ces procédés permet d'atteindre les animaux dans les recoins les plus reculés (docks, cales de navires, etc.) ; elle permet de lutter contre les insectes, de les détruire en plein vol.

Il est difficile de dire les doses auxquelles on doit l'employer, tant de facteurs intervenant. Dans les navires, pour détruire les rats, on l'utilise à raison de 2 gr. environ par mètre cube. Pour la plupart des insectes, les doses doivent aller jusqu'à 5 gr. On emploie parfois des doses supérieures dans certains cas particuliers (désinsection de vêtements, couvertures, etc.) ; on utilise alors des étuves spéciales.

A côté de sa toxicité qui est vraiment très alarmante vis à vis de tous les animaux en général, l'acide cyanhydrique présente de grands avantages :

- 1° Son prix de revient peu élevé ;
- 2° La facilité de sa préparation ;
- 3° Son maniement aisé ;
- 4° Son odeur très faible ;

- 5° La facilité de sa mise en évidence par des papiers réactifs ;
- 6° La facilité de son dosage ;
- 7° La multiplicité de ses réactions ;
- 8° Sa neutralisation aisée par divers corps « in vitro » et « in vivo » (glucose).
- 9° Son indifférence, vis-à-vis des métaux, caoutchoucs, cuirs, étoffes, peintures, couleurs diverses, etc., ce qui est une qualité extrême lorsqu'il s'agit d'agir dans des appartements, salons, musées, etc.
- 10° Sa densité qui se rapproche de celle de l'air tout en étant un peu moins élevée ;
- 11° Sa diffusion par suite très grande dans l'air ambiant ;
- 12° La facilité avec laquelle il se dégage des substances qu'il a imprégnées (eau et corps divers en contenant plus ou moins).

Par contre, ses inconvénients sont :

- 1° Sa toxicité extrême ;
- 2° Sa solubilisation dans l'eau ;
- 3° Son absence d'odeur.

Il peut donc causer des accidents terribles, endommager certains aliments ; il peut tuer sans qu'on se méfie de sa présence.

Mais vis-à-vis de ces trois grands dangers, on peut parfaitement se prémunir.

Ses qualités l'emportent sur ses inconvénients.

Le gaz cyanhydrique constitue un gaz d'avenir ; il est actuellement déjà très employé. De plus en plus, son champ d'action augmente, que ce soit pour tuer des rats à bord, des parasites dans les locaux malpropres, des mites dans des magasins d'habillement, des vers dans des farines entreposées dans des docks ; les insectes des vieux meubles des musées, les cocons des vers à soie, les parasites amenant, par exemple, les maladies des cotonniers, des cerises, des orangers, des citronniers, etc.

Dans le monde entier, il est aujourd'hui utilisé.

Il est nécessaire de le bien connaître pour le bien manipuler.

On peut signaler sa présence qui autrement passe inaperçue par l'adjonction de gaz irritants, gaz lacrymogènes variés (chlorure de cyanogène, chloropicrine, etc.), mais jusqu'à présent on n'est pas arrivé à obtenir un gaz détecteur se mélangeant totalement (même densité, etc.) à l'acide cyanhydrique.

On peut neutraliser, dans les espaces clos (chambres, cabines, etc.) l'acide cyanhydrique par l'aldéhyde formique.

Comme antidotes, l'un des meilleurs actuellement est le glucose. Il peut s'employer préventivement (ingestion de sirop de glucose) ou en cas d'accidents (ingestion et injections intra-veineuses de solution glucosée).

Vu :

Bon à imprimer,

LE PRÉSIDENT DE THÈSE,

RADAIS.

Vu :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ,

RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

S. CHARLETY

BIBLIOGRAPHIE

- Désinfection des balles de coton importées aux Etats-Unis. » — (*Scientific American*, mars 1917).
- Désinfection par les vapeurs d'acide cyanhydrique. » — HETSCH (*B. Off. Inter. d'Hyg.*, 1919, p. 97).
- Désinfection par les vapeurs d'acide cyanhydrique. » — (*Nedera'ndsch. Tijdschrift voor geneskunde*, 29 mars 1919, p. 1034).
- Destruction des insectes par l'acide cyanhydrique. » — H. ALDERSHOFF (*Tijdschrift voor Sociale Hygiene*, juin 1919, p. 97).
- Destruction de la vermine par l'acide cyanhydrique. » — O. BAIL (*Gesundheits-Ingenieur*, 1919, n°s 3 et 4).
- Note sur la fumigation par l'acide cyanhydrique. » — Lieutenant-colonel W. GLEN LISTON, directeur du Lab. bact. de Bombay (Indes Anglaises) (*B. Off.*, 1919, p. 1327).
- Note sur l'emploi de l'acide cyanhydrique dans les services de prophylaxie. » — Communiquée au Comité de l'Of. Int. d'Hyg., dans sa session d'avril-mai 1920, par M. le docteur LUTRARIO, direct.gén. de la Santé Publ., délégué de l'Italie (*B. Off.*, 1920, 484).
- Au sujet de l'emploi de l'acide cyanhydrique pour la destruction des insectes. » — C. LUBSEN, H. SALTET L. K. WOLFF (*Wederlandsch Tijdschrift voor geneeskunde*, 13 mars 1920, p. 88) (*B. Off.*, 1920, p. 651).
- La dératisation et la désinfection des navires au moyen de l'acide cyanhydrique. » — O. GOLINI (*Il Pobliclinico sez pratica*, 17 janvier 1921, p. 189) (*B. Off.*, 1921, p. 189).
- Essais relatifs à l'action de l'acide cyanhydrique sur les bactéries. » — E. TEICHMAN et W. NAGEL. (*Zeitsch für. V. Hygiène V. Infektionskrankh*) (*B. Off.* 1921, p. 191).
- Expériences sur la diffusion de l'acide cyanhydrique dans les locaux fermés et sur l'action de cet acide sur certaines marchandises (substances alimentaires et tissus) et sur quelques animaux parasites. » — Note de M. le docteur LUTRARIO, délégué de l'Italie, présentée au Comité de l'Off. Int. d'Hyg. Pub. dans sa session d'octobre 1920 (*Bul. Off.*, 1921, p. 367).
- Emploi de l'acide cyanhydrique pour la destruction en masse de la vermine. » — K.B. LEHMANN (*München er Med. Wochenschr*, 31 déc. 1920, p. 1519).
- Troisième note sur l'emploi de l'acide cyanhydrique gazeux dans les services de prophylaxie de l'Administration sanitaire Italienne. » — Commu-

- nication faite au Comité Of. int. d'Hy. Publ. dans sa session d'avril-mai 1921 par M. le docteur LUTRARIO, délégué de l'Italie (*B. Off.*, 1921, p. 494).
- « Note sur l'emploi, en Suède de l'acide cyanhydrique dans les services de l'hygiène des habitations. » — Communication faite au Comité de l'Of. Int. d'Hyg. Pub. dans sa session d'avril-mai 1921 par M. le docteur WARWINSKY, délégué de la Suède (*B. Off.*, 1921, p. 505).
- « De l'interdiction faite en Allemagne, aux particuliers, d'employer l'acide cyanhydrique pour la destruction des insectes. » — (*Gesundheits-Ingenieur*, 15 janvier 1921, p. 33) (*B. Off.* 1921, p. 639).
- « Expériences de désinfection et de dératisation au moyen de l'acide cyanhydrique. » — Luigi PIRAS (*L'igiene Moderna*, 14^e année, n^{os} 4 et 5, avril-mai 1921, p. 101 et 129) (*B. Off.*, 1921, p. 991).
- « L'acide cyanhydrique dans les services publics de désinfection. » — Paolo ALMASIO (*Rivista di Ingegneria sanitaria e di Edilizia moderna*, 17^e année, n^{os} 13 et 14, 15 et 30 juillet 1921, p. 97 et 105) (*B. Off.*, 1921, p. 992).
- « Les possibilités d'application de l'acide cyanhydrique gazeux pour la destruction de la vermine dans les locaux habités. » — H. RAUSCH (*Gesundheits Ingenieure*, 21 mai 1921, p. 245) (*B. Off.*, 1921, p. 993).
- « Dangers que présentent la désinfection et la dératisation au moyen de l'acide cyanhydrique gazeux. » — Francesco PEPEN (*L'igiene Moderna*, 14^e année, n^o 7, juillet 1921, p. 200) (*B. Off.*, 1921, p. 1257).
- « L'acide cyanhydrique dans la désinfection. » — AZEGLIO FILIPPINI (*Annali d'Igieni*, 31^e année, n^o 7, juillet 1921, p. 419) (*Bul. Off.*, 1921, p. 1360).
- « Nécessité de fumiger les canots de sauvetage. » — (*Public Health Reports*, vol. 36, n^o 28, 15 juillet 1921, p. 1636) (*Bul. Off.*, 1921, p. 1361).
- « Une méthode pour neutraliser les vapeurs d'acide cyanhydrique. » — Docteur MARTINEZ ROCA (Espagne) (*Bul. Off.* 1922, p. 125).
- « L'acide cyanhydrique dans ses applications sanitaires. » — Note de M. le docteur JOSE SOTO BEAVIS présentée au Comité de l'Of. Int. d'Hy. Pub. dans sa session d'octobre 1921 par M. le docteur A. Pulido, délégué de l'Espagne (*Bul. Off.*, 1922, p. 249).
- « Questions des dangers que présentent la désinfection et la dératisation au moyen de l'acide cyanhydrique gazeux. » — CARLO MARINI (*Igiene Moderna*, 14^e année, n^o 19, octobre 1921, p. 294) (*Bul. Off.*, 1922, p. 319).
- « Les résultats de l'emploi des fours pour la désinsectisation à la station sanitaire d'Oldenzaal. » — R. PIEKEMA (*Verst en Mededeel. bete de Volksgezandheit*, juin 1922, p. 420) (*Bul. Off.*, 1922, p. 963).
- « Emploi de l'acide cyanhydrique pour la destruction de la vermine. » — (*Gesundheits Ingenieur*, 29 avril 1922, p. 227) (*Bul. Off.*, 1922, p. 979).
- « Expériences sur la destruction des rats, des parasites et des insectes à bord des navires au moyen de l'acide cyanhydrique. » — ED. BONJEAN (*Rev. d'Hyg.*, t. XLIV, n^o 8, août 1922, p. 776).
- « Au sujet de la désinfection des paquebots. » — (*The Engineer*, n^{os} 3466 et 3475, 2 juin, 4 août 1922, p. 607 et 113) (*Bul. Off.*, 1922, p. 1279).
- « Cyclonisation des navires. » — *Verst en Mededeel. bete de Volksgezandheit* août 1922, p. 704 (*Bul. Off.*, 1922, p. 1449).
- « La destruction des rats sur les navires au moyen des gaz asphyxiants. » — C. M. BELL (*Annali di Medicina navale et coloniale*, 28^e année, vol. 11, fascicules 3 et 4, sept.-oct. 1922, p. 105) (*Bul. Off.*, 1923, p. 104).

- « La désinfection des paquebots et des wagons aux Etats-Unis. » — (*The Engineer*, vol. CXXXV, n° 3504, 23 février 1923, p. 199) (*Bul. Off.*, 1923, p. 405).
- « Désinfection d'un magasin de denrées alimentaires avec l'acide cyanhydrique. » — VAN DER MAREL (*Tijdschrift voor soc Hygiene*, février 1923, p. 65) (*Bul. Off.*, 1923, p. 551).
- « La désinfection. » — Rapports et discussions du Neuvième Congrès de l'Assoc. Allemande pour la Microbiologie (*Würzburg*, juin 1922), par HAILER, REICHENBACH, NEUFELD, SEIFFERT, UHLENHUTH, LAUBENHEIMER, HUNTEMULLER, CYAPLEWSKI, NÖLLER, FREYMUTH (*Centralblatt für bacteriologie*, t. LXXXIX octobre 1922, p. 1) (*Bul. Off.*, 1923, p. 559).
- « Action de l'acide cyanhydrique sur le bacille de la peste. » N. BRUNI (*L'Igiene Moderna*, 15^e année, n° 12, décembre 1922, p. 353) (*Bul. Off.*, 1923, p. 649).
- « La fumigation des navires. » — Rapport préliminaire du bureau chargé par le Surgeon General de U. S. Public Health, service des recherches à ce sujet (*Public Health Reports*, vol. 37, n° 44, 3 novembre 1922, p. 2744).
- « La fumigation des navires par le fumigateur cyanhydrique de Liston. » — LISTON et GORÉ (*The Journal of Hygiene*, vol. 21, n° 3, mai 1923, p. 199) (*Bul. Off.*, 1923, p. 1243).
- « Rapport préliminaire sur l'emploi de l'acide cyanhydrique pour la désinfection. » — P. G. STOCK et G. W. MOURIER-WILLIAMS (*Ministry of Health. Reports on Public Health and medical Subjects*, n° 19. H. M. Station Office, 1923) (*Bul. Off.*, 1923, p. 1629).
- « Instructions pour la destruction des rats et des souris à bord des navires. » — Instr. publiées par la Direction du Service Médical (Norvège) (*Bul. Off.*, 1924, p. 294).
- « Quelques considérations sur l'usage de l'acide cyanhydrique et des produits voisins, spécialement au point de vue de la médecine préventive internationale. » — P. G. STOCK (*Proceedings of the Royal Society of Medicine*, 1924, XVII. Sect. of Epidemiology, p. 9) (*Bul. Off.*, 1924, p. 512).
- « Destruction de la vermine à bord des navires. Notes de médecine prophylactique à l'usage des médecins de la marine américaine. » — (*United State Naval Medical Bulletin*, vol. XX, n° 2, févr. 1924, p. 247).
- « Réaction de Pertusi-Gastaldi. » — (*Bul. Off. Int. d'Hyg.*, 1924, p. 826).
- « Intoxication professionnelle par l'acide cyanhydrique et recherche de l'acide cyanhydrique. » — F. KELSCH et G. SEIFFERT (*Zeitsch f. Hygiene V. Infektionsch.*, t. CI, 1923, p. 190) (*Bul. Off.*, 1924, p. 826).
- « Aération des navires postérieurement à leur fumigation au moyen de gaz délétères. » — (*U. S. Public Health Reports*, vol. 39, n° 27, 6 janv. 1923, p. 1531) (*Bul. Off.*, 1924, p. 1155).
- Quelques considérations sur l'emploi de l'acide cyanhydrique et de ses dérivés avec référence spéciale à la médecine internationale. » — (*Proc. Roy. Soc. Medic.*, févr. 1924, vol. 17, n° 4, p. 9 et 27) (*Bul. Off.*, 1924, p. 1314).
- « Deux accidents mortels causés par l'acide cyanhydrique. » — *Zeitschr f. arztl. Fortb.*, septembre 1924) (*Bul. Off.*, 1925, p. 675).
- « Six décès causés par une fumigation à l'acide cyanhydrique. » — *Méd. Journ. of Record*, t. CXIX, n° 3, 1924, p. 143, Mac Wally) (*Bul. Off.*, 1925, p. 90).
- « La méthode par le vide et l'acide cyanhydrique pour le déparasitage des vêtements et des bagages. » — H. E. TRIMBLE (*Public Health Reports*, 20 févr. 1925, p. 335) (*Bul. Off.*, 1925, p. 1000).

- « Influence de la fumigation à l'acide cyanhydrique sur les aliments dans les navires et les entrepôts. » — P. BUTTENBERG et H. WEISS (*Zeitschr f. Untersuch d. Nahrungs u. gemusmittel*, t. XLVIII, 1924, p. 104) (*Bul. Off.*, 1925, p. 1035).
- « Nouvelle méthode employée aux Etats-Unis pour la destruction des rongeurs et en général de tous les parasites à bord des navires. » — CH. LORMAND (*Ann. d'Hyg. Publ. industrielle et sociale*, n° 5, mai 1925, p. 276) (*Bul. Off.*, 1926, p. 71).
- « Ordonnance sur la lutte contre la vermine au moyen des substances hautement toxiques. » — Ordon. du 29 janvier 1919 (*Reichsgesetzbl.*, 1919, n° 31, Allemagne) (*Bul. Off.*, 1921, p. 909).
- « Règlement sur la lutte contre la vermine au moyen de substances hautement toxiques. » — Règlement du 10 juillet 1920 portant application de l'ordon. du 29 janvier 1919 (*Reichsgesetzbl.*, 1920, n° 151 (Allem.) (*Bul. Off.*, 1921, p. 909).
- « Règlement sur la lutte contre la vermine au moyen de substances hautement toxiques. » — Arrêté Minist. du 17 juil. 1920 portant application de l'ordon. du 29 juil. 1919 (Allem.) (*Bul. Off.*, 1922, p. 1155).
- « Règlement sur la lutte contre la vermine au moyen de substances hautement toxiques. » — Arrêté Minist. du 1^{er} octobre 1923 (*Volkwohlfahrt* du 1^{er} nov. 1913) (*Amtliches*, p. 474) (Allem.) (*Bul. Off.*, 1924, p. 416).
- « Sur l'emploi du cyclon B pour la lutte contre la vermine. » — Arrêté Minist. du 7 avril 1925. Autorisation d'après la loi du 1^{er} octobre 1923 (*Bul. Off.*, 1925, p. 1189) (Allem.).
- « Règlement sur la santé publique relatif à l'emploi de l'acide cyanhydrique. » — *Union de l'Afrique du Sud* (ville de Johannesburg). *Règlement sur la santé publique*, ch. 2, art. 88. Dispositions ajoutées à l'avis de l'adm., n° 31 du 26 janvier 1916 publiée dans la gazette provinciale du 2 février 1916 et modifié par l'avis de l'Admin. n° 336 du 26 août 1916 publiée dans la gazette provinciale du 30 août 1916 (*Bul. Off.*, 1921, p. 1303).
- « Ordonnance relative à la dératisation obligatoire des navires dans les ports helléniques. » — Ordonnance royale du 9 mars 1923 (Grèce) (*Bul. Off.*, 1924, p. 13).
- « Instructions provisoires pour la fumigation avec le gaz cyanhydrique. » — Circulaire n° 79 du 30 octobre 1915 (*U. S. Public Health Service*) RUPERT BLUE (*Bul. Off.*, 1921, p. 456).
- « Instructions sur les précautions à observer en pratiquant la fumigation avec le gaz cyanhydrique. — Circulaire n° 100 du 4 nov. 1916 (*U. S. Public Health Service*) RUPERT BLUE (*Bul. Off.*, 1921, p. 457).
- « Instructions sur les précautions à observer en pratiquant la fumigation avec le gaz cyanhydrique. » — Circulaire n° 129 du 5 juin 1918 (*U. S. Public Health Service*) RUPERT BLUE (*Bul. Off.*, 1921, p. 547).
- « Circulaire ayant pour objet l'assainissement des navires au moyen de l'acide cyanhydrique gazeux. » — Circulaire du 1^{er} mai 1920 du Minist. de l'Int. avec projets (Italie) (*Bul. Off.*, 1921, p. 467).
- « Circulaire au sujet de l'emploi de l'acide cyanhydrique dans les opérations de santé maritime. » — Circulaire du Minist. de l'Int. du 23 août 1920 (Italie) (*Bul. Off.*, 1921, p. 468).
- « Arrêté sur l'emploi de certains moyens de désinfection et de déparasitage. » — Arrêté minist. du 4 juin 1924 portant prescriptions pour l'emploi de cer-

tains moyens de désinfection et de déparasitage (Pays-Bas) (*Bul. Off.*, 1925, p. 712).

« Ordonnance sur l'emploi de l'acide cyanhydrique pour la destruction de la vermine et d'autres animaux nuisibles. » — Ordonnance royale n° 725 du 1^{er} octobre 1919 (Suède) (*Bul. Off.*, 1921, p. 471).

« Ordonnance concernant la manière de procéder et les mesures à prendre pour l'emploi de l'acide cyanhydrique pour la destruction de la vermine et d'autres animaux nuisibles. » — Ordonnance n° 726 du 17 novembre 1919 de la Direction médicale du Royaume (Suède) (*Bul. Off.*, 1921, p. 472).

AHLGREN. — *Skand. Arch. f. Physiol.*, 1923, Bd. 44u Kl. W. 1924, n° 16.

BARTHE. — *Toxicologie chimique*. Libr. Vigot.

BOUGAULT et PERRIER. — *Journal de Pharmacie*, t. XXII, 1920, p. 129.

BÜCHNER et GRAFE. — *Kl. W.*, 1923, n° 51u. *D. Arch. f. Klin. Med.*, 1924, Bd. 144 H. 1/2.

DE SAINT-RAT (1926). — *Communication orale d'expériences personnelles*.

DE SAINT-RAT. — « Explication d'une résistance surprenante à l'action toxique de l'acide cyanhydrique (*Presse Médicale*, 9 octobre 1926, n° 81).

GRAFE. — *D. m. W.*, 1925, n° 16.

GEPPERT. — *Vgl. Heflter Handb. d. exp. Pharm.* I. S. 167.

HEYMANS C. ET S. SCENEN. Univers, gand. (*C. R. Soc. Biol.* 1927, N° 3. — p. 202).

KESSEL et HÉLÈNE ISWOLSKY. — « Les rois aveugles. » (Editions de France, Paris).

KILIANI (1885). — *Ber. d. d. chem. Gesells*, t. XVIII, 1885, p. 3068.

KOHN-ABREST. — *Traité de chimie toxicologie*. — Doin-Paris).

MURAT PRINCESSE LUCIEN. — « Raspoutine et l'aube sanglante. » (E. de Boccard, Paris, 1927).

OGATA. — *Jour. of biophysics*, (1924, I. S. 109.

PERRIER J. — « Contribution à l'étude de la réaction de Kiliani. » (*Thèse, de Doctorat en Pharmacie*, Paris 1921).

POURICHKEVITCH. — « Comment j'ai tué Raspoutine. » (J. Povolozky, Paris, 1924).

ROSENBERG. — *Medizinische Klinik* XXII (43) 1622 du 27 octobre 1926.

SZOLNOKI. — *Deutsche Medizinische Wochensch.* 20 août 1926.

VIOLLE H. — « De la neutralisation « in vivo » de l'acide cyanhydrique par le glucose » (*Bul. de l'Acad. de Médecine*, n° 26, t. xcv, 1926).

VIOLLE H. — « Rapports au Conseil Supérieur d'Hygiène publique de France concernant des appareils générateurs d'acide cyanhydrique. Les deux premiers ont été publiés dans la *Revue d'Hygiène*, n° 4, avril 1926; n° 9, septembre 1926. Séances du 9 novembre 1925; 10 mai 1926; 20 mars 1927; 6 novembre 1927.

WINKLER (1830), cité par EM. FISCHER. — *Liebig's Annalen*, t. LXIV, 1892, p. 270.

TABLE DES MATIÈRES

Applications du Pouvoir Toxique de l'Acide Cyanhydrique

INTRODUCTION	5
--------------------	---

PREMIERE PARTIE

L'Acide Cyanhydrique - Son Pouvoir Toxique

CHAPITRE I. — ETUDE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE

Historique	7
Préparation : dans les laboratoires	7
dans l'industrie	8
Formation dans la nature	9
Propriétés physiques	10
Propriétés chimiques : altérations	11
polymérisations	12
Recherches et dosages : Papiers réactifs	12
Dosage pondéral	15
— volumétrique	16

CHAPITRE II. — POUVOIR TOXIQUE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

A. Toxicité pour l'homme	17
Symptômes de l'intoxication cyanhydrique	21
Pathogénie des accidents	23
Anatomie pathologique	24
Recherche de l'acide cyanhydrique	25

B. Toxicité pour les animaux	25
C. Toxicité pour les végétaux	26
D. Action sur les microbes	26

DEUXIEME PARTIE

Applications de l'Acide Cyanhydrique

I. — LES FORMES EMPLOYÉES	
I. — ACIDE CYANHYDRIQUE GAZEUX	29
Les réactifs	30
Les méthodes	34
Les appareils	35
II. — ACIDE CYANHYDRIQUE LIQUIDE.....	37
III. — ACIDE CYANHYDRIQUE GAZEUX OCCLUS DANS DES CORPS INERTES	37
II. — APPLICATIONS DES PROPRIÉTÉS TOXIQUES DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE..	39
Hommes. Animaux en général. Insectes	40
A. Cyanhydrisation des navires. Dératisation et désinsec- tion. Réglementation.....	47
B. Cyanhydrisation des locaux à terre.....	54
C. Cyanhydrisation des transports en commun.....	57
D. Cyanhydrisation des vêtements.....	58
E. Cyanhydrisation des denrées alimentaires	60
III. — LES GAZ D'ALARME ASSOCIÉS A L'ACIDE CYANHYDRIQUE	63
IV. — LES CORPS NEUTRALISANTS DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE	65
Leur application pour les locaux (ammoniaque et formol)	65
Leur application à l'homme. Antidotes. Glucose.....	68
CONCLUSIONS	76
BIBLIOGRAPHIE	78

